TRAITE DE CHIMIE PAR J. J. BERZELIUS. TRADUIT PAR A. J. L. JOURDAN, ...

Digitized by Google

2. 6. 51

Digitized by Google

2.6.51 A I

TRAITÉ
DE CHIMIE.

Digitized by Google

BRUXELLES,

AU DÉPOT DE LA LIBRAIRIE
MÉDICALE FRANÇAISE;

ET A LA LIBRAIRIE PARISIENNE.

LONDRES,

CHEZ J. B. BAILLIÈRE, 3, BEDFORD-STREET,
BEDFORD SQUARE.

IMPRIMERIE DE A. FIRMIN DIDOT,
RUE JACOB, N° 24.

Digitized by Google

2.6.51

II

TRAITÉ
DE CHIMIE

PAR J. J. BERZELIUS.

TRADUIT

PAR A. J. L. JOURDAN,

SUR DES MANUSCRITS INÉDITS DE L'AUTEUR,

ET SUR LA DERNIÈRE ÉDITION ALLEMANDE.

Ire PARTIE. — *CHIMIE MINERALE.*

Tome Deuxième.

PARIS.

FIRMIN DIDOT FRÈRES, LIBRAIRES-ÉDITEURS,
RUE JACOB, N° 24.

J.-B. BAILLIÈRE, LIBRAIRE,
RUE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE, N° 13 BIS.

M. DCCCXXIX.

Digitized by Google

Digitized by Google

TRAITÉ

DE CHIMIE.

I. DES OXACIDES ET DES OXIDES.

Nous avons vu, dans le volume précédent, que les combinaisons des métalloïdes avec l'oxigène sont électronégatives. C'est pour ce motif, qu'à un petit nombre d'exceptions près, on les appelle *acides*. Les caractères qui déterminent à désigner un corps oxidé sous la dénomination d'acide sont, en général, la saveur aigre et la propriété de rougir diverses couleurs végétales bleues, celles, par exemple, du tournesol et de la violette, propriété qui accompagne toujours la saveur aigre. Les acides faibles et les acides insolubles dans l'eau n'ont souvent pas cette saveur aigre, mais ils rougissent le tournesol. Les plus faibles de tous, l'acide silicique entre autres, sont également dépourvus de cette propriété : on leur donne cependant le nom d'acides, parce qu'ils sont susceptibles de se combiner avec les oxides des metaux électropositifs, c'est-à-dire avec les bases salifiables, et de produire ainsi des sels; ce qui est précisément le principal caractère des acides. Mais, envisagés sous ce point de vue, les oxides de tous les métalloïdes peuvent être considérés comme des acides, si l'on excepte seulement l'oxide de phosphore, l'oxide chloreux et l'oxide carbonique, dont on ne connaît encore aucune combinaison avec des bases salifiables. Les oxides de nitrogène peuvent s'unir, dans certaines circonstances, avec des bases; mais, à la vérité, les combinaisons qui en résultent sont

Digitized by Google

si faibles, qu'on n'a point donné le nom d'acide à ces oxides, quoiqu'ils y eussent presque autant de droit que l'acide silicique, par exemple.

Il a été dit précédemment que plusieurs métalloïdes produisent des acides avec l'hydrogène, et que ces acides ne contiennent, par conséquent, point d'oxigène. Je les décrirai à la suite de ceux qui sont formés par l'oxigène, en les désignant sous le nom d'*hydracides*, pour les distinguer de ces derniers, qui portent celui d'*oxacides*.

Les oxacides sont partagés en deux classes. Ceux qui ont un radical simple et ceux dont le radical est composé. A la première classe appartiennent, non-seulement tous ceux qui sont composés d'un métalloïde et d'oxigène, mais encore les degrés supérieurs d'oxidation de quelques métaux, dont la description ne sera donnée cependant qu'à l'article de ces métaux. Les acides à radical composé ont été partagés également en deux classes. La première comprend ceux dont le radical n'est dû qu'à la combinaison de deux élémens, qui sont le carbone et l'hydrogène, ou le carbone et le nitrogène. La seconde renferme ceux dont le radical contient trois élémens, qui sont ordinairement le carbone, l'hydrogène et le nitrogène. Parmi les premiers de ces acides se rangent ceux qu'on rencontre dans le règne végétal, et, parmi les autres, une grande partie de ceux qui appartiennent au règne animal. Leur histoire est donc proprement du domaine de la chimie organique, à l'occasion de laquelle la plupart d'entre eux seront effectivement décrits. Mais quelques-uns sont si répandus, et d'un si fréquent usage dans les expériences de chimie, qu'on ne peut se dispenser de les connaître quand on étudie la nature inorganique, et que, sans m'inquiéter de ce qu'ils doivent leur origine à des corps organisés, j'en parlerai ici, en leur qualité d'acides dont le radical est formé de combinaisons entre des métalloïdes.

Il est très-peu d'acides forts qu'on puisse isoler, c'est-à-dire se procurer dans un état tel, qu'ils ne soient combinés avec aucun autre corps. Ce n'est pas que la plu-

Digitized by Google

part d'entre eux ne puissent subsister à l'état libre; mais nous n'avons pas découvert les moyens de les dégager de toute combinaison. Presque tous, dans l'état où nous les faisons servir à nos expériences, contiennent une certaine quantité d'eau, dont on ne peut les priver qu'en les combinant avec un autre corps. Cette eau ne diminue en rien leurs qualités acides, parce que presque tous les autres corps la déplacent. Au contraire, elle favorise les combinaisons dans lesquelles entre l'acide; car les corps absolument exempts d'eau agissent rarement, ou même n'agissent pas du tout les uns sur les autres, à la température ordinaire de l'air. Ces acides combinés avec de l'eau prennent l'épithète d'*aqueux*. Pour fixer le sens de ce terme, je ferai remarquer que les acides contenant de l'eau en simple mélange sont appelés *étendus*, et qu'il n'y a que les combinaisons des bases avec l'eau, dont je parlerai plus loin, qui portent le nom d'*hydrates*.

Lorsque les acides forment des sels avec les bases salifiables, ils se combinent toujours avec une quantité déterminée de base, et cette quantité dépend constamment de celle d'oxigène qui est contenue dans la base. Ainsi, par exemple, quand on sature de l'acide sulfurique avec plusieurs bases différentes, un poids donné d'acide se combine avec une quantité de ces bases, qui varie de l'une à l'autre, mais où la quantité contenue d'oxigène est la même pour toutes. Afin d'exprimer d'une manière générale la quantité de base qui sature un acide, nous choisissons celle d'oxigène qui se trouve dans les diverses bases par lesquelles 100 parties en poids de cet acide sont saturées, et nous appelons ce nombre la *capacité de saturation* de l'acide. Par exemple, la quantité de chaque base nécessaire pour produire, avec 100 parties d'acide sulfurique, un sel parfaitement saturé, ou neutre, comme on a coutume de dire, contient 19,96 parties d'oxigène : pour 100 parties d'acide nitrique, il faut 14,75 parties d'oxigène dans la base : nous disons donc que la capacité de saturation de l'acide sulfurique est

Digitized by Google

de 19,96, et celle de l'acide nitrique de 14,75. L'eau, dans les acides aqueux, suit la même loi : de manière, par exemple, que 100 parties d'acide sulfurique anhydre absorbent, pour devenir de l'acide aqueux, 22,45 parties d'eau, contenant 19,96 d'oxigène.

Maintenant je vais décrire les combinaisons de chaque métalloïde avec l'oxigène, en commençant par celle qui contient le plus d'oxigène, parce qu'à un petit nombre d'exceptions près, c'est celle-là qui se présente le plus souvent.

A. DES ACIDES A RADICAL SIMPLE.

I. DES ACIDES DU SOUFRE.

1. *De l'acide sulfurique.*

L'ACIDE sulfurique, non moins remarquable par l'énergie de ses affinités, à l'égard desquelles il surpasse tous les autres, à très-peu d'exceptions près, que par la fréquence de l'emploi qu'on en fait dans les manufactures et les arts, était déjà connu des Anciens. On le trouve dans la nature, à l'état isolé, quoique fort rarement, dans les amas d'eau voisins des volcans. Mais il se rencontre très-souvent combiné avec d'autres oxides, et formant des sulfates, tels que le gypse, l'alun, le vitriol et plusieurs autres.

On le prépare de deux manières; et, suivant qu'on emploie l'une ou l'autre méthode, on obtient deux modifications particulières, qui sont connues dans le commerce sous les noms d'acide sulfurique de Saxe, et d'acide sulfurique d'Angleterre. On prépare le premier par la distillation du vitriol de fer, et l'autre par la combustion du soufre.

L'acide sulfurique de Saxe tire son nom de ce qu'on le fabrique en différens endroits de la Saxe, à Goslar et Nordhausen, dernière localité d'après laquelle on l'appelle aussi acide sulfurique de Nordhausen. Pour l'obtenir, on commence par chauffer le vitriol de fer dans

Digitized by Google

un fourneau à calcination, ce qui lui fait perdre une grande partie de son eau de cristallisation, et convertit l'oxide ferreux en oxide ferrique, aux dépens de l'air. On l'introduit ensuite dans des cornues ou de larges vases cylindriques en grès, et on l'y chauffe jusqu'au rouge blanc. L'acide sulfurique abandonne alors l'oxide ferrique, et se rassemble dans un récipient en verre ou en grès, adapté à la cornue. On continue l'opération jusqu'à ce qu'il ne passe plus d'acide.

L'acide obtenu de cette manière est foncé en couleur. Sa pesanteur spécifique est de 1,89 jusqu'à 1,9. Mis en contact avec l'air, il répand une fumée blanche. Cette propriété dépend de ce qu'il contient deux modifications de l'acide sulfurique, dont l'une est très-volatile et tend à se dégager dans l'air, mais qui, lorsqu'elle rencontre des vapeurs aqueuses, est condensée par elles, et donne naissance à une fumée visible. Cette modification est de l'acide sulfurique anhydre, c'est-à-dire exempt de toute combinaison. L'autre, au contraire, est de l'acide sulfurique aqueux, dont l'eau provient en partie de celle que le vitriol conservait encore après la calcination, et en partie de celle qu'il a attirée de l'air avant d'être distillé.

On obtient l'acide sulfurique anhydre en chauffant doucement celui de Nordhausen dans une cornue garnie d'un récipient propre et bien sec, qu'on a soin de tenir froid. Il faut employer une chaleur très-douce, et le mieux est d'opérer sur le bain de sable. Au commencement, on voit une fumée sortir du bec de la cornue, et tomber dans le récipient. Cette fumée est produite par l'humidité du récipient. Il coule ensuite des gouttes limpides, qui, lorsqu'on maintient la température du récipient au-dessous de + 18 degrés, se prennent en une masse de petits cristaux incolores. L'acide cristallisé ressemble à de l'asbeste; il est tenace, et difficile à couper. On peut le rouler entre les doigts, comme de la cire, sans qu'il les attaque. Exposé à l'air, il répand une fumée très-épaisse, opaque et d'odeur acide. Au-

dessus de + 18 degrés, il reste liquide, et à + 20 degrés sa pesanteur spécifique est de 1,97, selon Bussy. Lorsqu'une fois il est solidifié, on ne peut pas le fondre sans prendre des précautions particulières, parce que la température à laquelle il se volatilise est si peu supérieure à celle qu'il exige pour entrer en fusion, que la masse se trouve souvent lancée hors du vase. La meilleure manière de l'obtenir liquide consiste à le mettre dans un flacon bien bouché, et à le laisser dans un endroit dont la température soit de + 25 degrés; il s'y liquéfie peu à peu. A une température un peu plus élevée, mais qui n'a pas encore été déterminée, il entre en ébullition, et passe à l'état de gaz. Ce gaz est incolore; ni lui ni l'acide cristallisé n'altèrent la couleur du papier de tournesol qu'on a fait sécher, de manière à lui enlever toute trace d'humidité hygroscopique. Ce phénomène ne tient pas cependant à ce que l'acide est dépourvu de la propriété de rougir la teinture de tournesol, mais à ce qu'il est rare qu'une action chimique s'exerce entre des corps exempts d'eau. Du phosphore mis en contact avec l'acide s'enflamme au bout de quelques instans, et brûle à ses dépens, en répandant une épaisse fumée; de l'acide phosphorique anhydre et du soufre réduit se déposent sur les parois internes du vase. L'acide sulfurique anhydre se combine avec le soufre, et produit des composés bruns, verts et bleus, de chacun desquels je parlerai à l'occasion de l'acide le moins oxigéné du soufre. Il se combine aussi avec l'iode, d'après les expériences de Wach, et donne ainsi une masse brune et visqueuse, qui, avec davantage d'acide, environ dix parties de ce dernier pour une d'iode, devient d'un beau vert et prend la forme cristalline. Cette masse se liquéfie à + 30 degrés. L'addition d'une petite quantité d'iode rend la liqueur verte d'un bleu foncé. On peut séparer l'acide sulfurique de l'iode par la distillation, sans que celui-ci semble s'oxider aux dépens de l'acide. Lorsqu'on fait passer de l'acide sulfurique anhydre à l'état gazeux au

Digitized by Google

travers d'un tube de porcelaine rouge, il se décompose en gaz oxigène et en gaz acide sulfureux, dont les volumes sont dans les proportions de 1 à 2. Si l'on fait chauffer de la chaux ou de la baryte caustique dans le gaz de cet acide, elle s'enflamme et brûle pendant quelques instans; le gaz acide est absorbé, et les produits sont du sulfate calcique ou du sulfate barytique.

L'acide sulfurique anhydre a tant d'affinité pour l'eau, que quand on le verse en petite quantité dans ce liquide, il se produit un bruit semblable à celui que causerait l'immersion d'un fer rouge, à cause de la chaleur que la combinaison met à nu. Si l'on mêle quelques gros de cet acide avec la quantité d'eau précisément suffisante pour former de l'acide aqueux, la combinaison s'opère avec dégagement de lumière; l'acide est tout à coup converti en vapeurs, et le vaisseau se brise avec explosion. Le produit de l'opération est de l'acide sulfurique aqueux, et il ne se forme aucun gaz permanent. Cet acide aqueux est le même qui reste dans la cornue après qu'on a distillé l'acide anhydre, ou qui se forme quand l'acide fumant, ayant eu occasion d'attirer l'humidité atmosphérique, a perdu ainsi la faculté de répandre des vapeurs.

Un bon acide sulfurique de Nordhausen peut fournir près du quart de son poids d'acide sulfurique anhydre; mais il est de qualité variable, suivant que le vitriol a été plus ou moins bien préparé à la distillation. Cet acide a un emploi particulier, pour lequel l'acide aqueux ne présente pas les mêmes avantages; il sert à dissoudre l'indigo, pour l'espèce de teinture sur laine qu'on appelle bleu de Saxe. Il coûte plus cher que l'acide d'Angleterre, parce que les frais de fabrication sont plus considérables. On commence depuis peu à le préparer, en recevant les vapeurs du vitriol, qu'on calcine, dans de l'acide sulfurique que l'on a mis préalablement dans le récipient. Mais il est clair qu'on n'obtient, de cette manière, que de l'acide sulfurique de Saxe étendu d'acide anglais.

Lorsqu'on n'a pas d'acide de Saxe à sa disposition, pour préparer l'acide sulfurique anhydre, on peut se procurer ce dernier en distillant des sulfates qui laissent échapper facilement leur acide : mais ceux-là seuls peuvent en fournir; car lorsqu'une température fort élevée est nécessaire pour dégager l'acide sulfurique, il se convertit en gaz acide sulfureux et en gaz oxigène. Les sulfates qu'on emploie avec le plus d'avantage pour parvenir à ce résultat, sont le sursulfate sodique et le sulfate ferrique. On mêle trois parties de sulfate sodique récemment rougi au feu, et par conséquent anhydre, avec deux parties d'acide sulfurique aqueux ou anglais concentré, et l'on chauffe ce mélange, dans un creuset couvert, jusqu'à ce que, au rouge naissant, l'ébullition occasionnée par le dégagement de l'eau ait cessé : on laisse alors refroidir la masse, on la concasse, et on l'introduit de suite dans une cornue de porcelaine, où on la distille à la chaleur rouge; l'acide qui passe est reçu dans un récipient en verre, entouré de glace. Cet acide se fige dans le récipient, et a ordinairement une couleur foncée, mais qui paraît être purement accidentelle, et tenir à de la poussière décomposée. Il est presque aussi avantageux de se servir du sulfate ferrique; et voici quel est alors le procédé auquel on a recours : on mêle, dans un creuset, de l'oxide ferrique (*Colcothar vitrioli*) bien pulvérisé avec de l'acide sulfurique anglais concentré, de manière à former une bouillie peu épaisse, que l'on fait chauffer doucement; l'acide et l'oxide se combinent en une masse saline, que l'on tient ensuite à la température précisément suffisante pour chasser l'acide sulfurique en excès, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de vapeurs. La chaleur ne doit point être poussée jusqu'à faire rougir le creuset. On laisse alors refroidir le sel, on le casse en morceaux, et on l'introduit dans une cornue de porcelaine, qu'on laisse exposée à la chaleur rouge, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide sulfurique.

L'acide obtenu de l'une ou de l'autre de ces deux manières, n'est pas parfaitement exempt d'eau. Il est pro-

by Google

bable que l'acide anhydre ne peut pas se maintenir à la température nécessaire pour chasser l'acide, sans la présence d'une certaine quantité d'acide aqueux. Lorsqu'il se solidifie, il forme des cristaux lamelleux, cassans, et non tenaces, qui ne ressemblent point à ceux de l'acide parfaitement anhydre. Il me paraît très-probable que ces cristaux se composent d'un acide aqueux contenant seulement la moitié de l'eau qui existe dans l'acide aqueux ordinaire, et qu'en conséquence il correspond aux sursels que l'acide sulfurique produit avec les alcalis. Lorsqu'on le distille à une douce chaleur, il se décompose, en donnant de l'acide sulfurique anhydre, qui passe dans le récipient, et en laissant de l'acide aqueux ordinaire dans la cornue.

L'acide sulfurique anhydre était connu long-temps avant qu'on sût précisément de quelle nature il est. Fourcroy, qui paraît avoir imaginé quelquefois des faits à l'appui de ses théories, le donnait pour une combinaison d'acides sulfurique et sulfureux, par la réunion desquels il prétendait l'avoir obtenu. On se contenta de cette explication jusqu'au moment ou Bucholz reconnut qu'elle était fausse, en essayant, pour préparer une dissolution d'indigo, la méthode suivant laquelle Fourcroy avait dit qu'on pouvait se procurer l'acide en question. Vogel, de Baireuth, démontra ensuite, par des expériences bien faites, que la portion fumante de l'acide de Saxe, unie avec de l'eau, donne de l'acide sulfurique ordinaire, et que, combinée avec des bases salifiables, elle produit aussi des sulfates ordinaires. Quoique ses expériences apprissent à connaître la nature de l'acide fumant, de manière à ne plus laisser prise au doute, cependant il n'en tira pas la conclusion qui en découle naturellement, mais, se laissant entraîner par les idées de Winterl, il attribua la différence entre cet acide et l'acide ordinaire à quelque chose que Winterl appelait un plus haut degré de spiritualisation dans le premier. Plus tard, Dœbereiner fit voir que l'acide fumant donne, avec les bases, la même quantité de sel qu'il devait fournir d'après le

calcul, en le considérant comme anhydre. Dix ans après, en 1823, lorsque la question était parfaitement résolue, la Société de pharmacie de Paris en fit le sujet d'un concours, dont le résultat fut un travail de Bussy, fort bon à la vérité, mais qui au fond n'apprit rien qu'on ne sût déjà.

L'acide sulfurique anglais est ainsi nommé, parce que ce fut en Angleterre qu'on imagina la méthode de le préparer, et qu'on la pratiqua d'abord en grand (1), quoiqu'on se serve aujourd'hui dans tous les pays du même procédé pour l'obtenir. Cet acide est produit par la combustion du soufre aux dépens de l'air. Mais comme le soufre, en brûlant, ne s'oxide pas au-delà du degré qui constitue l'acide sulfureux, on doit avoir soin qu'il se dégage en même temps un corps capable de déterminer cet acide sulfureux à se convertir en acide sulfurique. Or, le gaz oxide nitrique est un corps de cette espèce. Lorsqu'il entre en contact avec l'air, il se convertit, aux dépens de celui-ci, en acide nitreux, qui, combiné avec l'humidité de l'air, produit des vapeurs d'acide nitreux aqueux. Le gaz acide sulfureux enlève à l'acide nitreux, et l'oxigène dont il a besoin pour passer à l'etat d'acide sulfurique, et l'eau nécessaire pour convertir celui-ci en acide sulfurique aqueux et se condense; quant à l'acide nitreux, il repasse à l'état de gaz oxide nitrique, qui exerce ensuite la même action sur de nouvelles quantités de gaz acide sulfureux et d'air humide. Humphry Davy a démontré que quand l'air est entièrement exempt d'humidité, les deux gaz n'agissent point l'un sur l'autre : le gaz oxide nitrique se convertit bien en acide nitreux, mais le gaz acide sulfureux ne décompose celui-ci que quand il survient de l'eau; en sorte que c'est l'affinité de l'acide sulfureux pour l'oxigène, jointe à celle de l'acide sulfurique pour l'eau, qui détermine la décomposition de l'acide nitreux.

(1) La première chambre de plomb fut établie en Écosse par Roebuck.

Digitized by Google

L'opération s'exécute dans des chambres garnies de lames de plomb en dedans, et sur le sol desquelles on verse de l'eau jusqu'à la hauteur de quelques pouces, pour entretenir constamment l'air au maximum d'humidité. On brûle le soufre, soit sur une plaque, dans l'intérieur même de la chambre, soit dans un four placé en-dessous, et dont la cheminée aboutit dans cette chambre. La formation du gaz oxide nitrique ou de l'acide nitreux est la partie la plus dispendieuse et la plus difficile de l'opération; aussi a-t-on essayé divers procédés pour parvenir à l'exécuter avec le moins de frais possible. La méthode la plus simple et la plus usitée consiste à mêler le soufre avec $\frac{1}{12}$ jusqu'à $\frac{1}{9}$ de nitre grossièrement concassé; une partie de ce soufre brûle aux dépens du salpêtre, et produit de l'acide sulfurique, qui se combine avec la potasse du nitre; cette portion de soufre est perdue, car elle reste sur la plaque, ou dans le four, à l'état de sulfate potassique. Mais de la décomposition de l'acide nitrique du salpêtre résulte du gaz oxide nitrique, qui, mêlé avec le gaz acide sulfureux, se répand dans l'air humide de la chambre, au milieu duquel l'acide sulfureux passe à ce degré supérieur d'oxidation dont j'ai parlé. L'acide sulfurique produit, se condense sur-le-champ en gouttelettes, qui tombent dans l'eau dont le sol de la chambre est couvert, et la rendent acide. Lorsque tout l'oxigène de l'air a été consumé, il reste un mélange de gaz oxide nitrique et de nitrogène, qu'il faut faire sortir de la chambre, le nitrogène avec lequel le gaz oxide nitrique se trouve mêlé, ne permettant pas qu'on tire parti de ce dernier. Aussitôt que l'air de la chambre est renouvelé, on reprend l'opération.

Quelquefois on se sert de deux chambres oblongues, placées à la suite l'une de l'autre, et dans lesquelles l'air, le gaz acide sulfureux et le gaz acide nitreux arrivent ensemble, formant un courant uniforme, entretenu par celui qui résulte de la combustion du soufre. Lorsque l'air sort de la dernière pièce, il est totalement dé-

Digitized by Google

pouillé d'acide sulfurique, dont l'eau des chambres s'est emparée.

Quand le gaz oxide nitrique est obtenu par la combustion du soufre aux dépens du nitre, il paraît que beaucoup de salpêtre subit une décomposition, de laquelle résulte du nitrogène; car il arrive souvent que le résultat varie, quoiqu'on emploie les mêmes matériaux, et que la quantité de nitre qu'on consomme est plus considérable que celle qu'il faut pour produire la quantité de gaz oxide nitrique nécessaire à la formation rapide de l'acide sulfurique. C'est pourquoi on a essayé diverses autres manières de produire du gaz oxide nitrique ou de l'acide nitreux.

Par exemple, après avoir dépouillé du vitriol de fer de la plus grande partie de son eau de cristallisation, sans le porter à un plus haut degré d'oxidation, on le mêle avec du salpêtre, on introduit le mélange dans un vase cylindrique en fonte, dont la grandeur varie suivant celle de la chambre, et l'on en dégage l'acide nitrique par l'application du feu. De l'échange qui a lieu entre les principes constituans des deux sels, résulte du nitrate ferreux, qui subit sur-le-champ une décomposition, ayant pour effet de convertir l'oxide ferreux en oxide ferrique, et de réduire une grande partie de l'acide nitrique en gaz oxide nitrique et acide nitreux, qui passent dans la chambre. Afin que l'acide nitreux ne se condense pas sur-le-champ, et avant d'avoir pu se répandre d'une manière à peu près uniforme dans le mélange de gaz acide sulfureux et d'air atmosphérique qui remplissait la chambre auparavant, on ne met point d'eau dans celle-ci; mais, lorsque les gaz s'y sont bien mêlés ensemble, ce qui demande quelques heures, on y fait passer une quantité déterminée de vapeur aqueuse, provenant d'une petite chaudière à vapeur, dans laquelle l'eau doit bouillir avec beaucoup de violence, pour que les vapeurs puissent se répandre rapidement partout. Au bout de quelques instans, on entend l'acide sulfurique tomber sous forme de gouttes dans la chambre.

Une autre manière d'obtenir le gaz oxide nitrique destiné à cet usage, consiste à faire bouillir de la mélasse ou de l'amidon dans une cornue de verre, avec de l'acide nitrique ordinaire (eau-forte), et à conduire le gaz oxide nitrique qui se dégage ainsi dans la chambre, par le moyen d'un tuyau; il se forme dans la cornue, par la décomposition du sucre ou de l'amidon, de l'acide oxalique, qui est lui-même un article de commerce, et qui compense les frais causés par l'eau-forte et la mélasse.

Le mélange d'acide sulfurique et d'eau qui se trouve sur le sol de la chambre de plomb, devient de plus en plus chargé d'acide par les progrès de l'opération, et acquiert ainsi une pesanteur spécifique de plus en plus considérable. Lorsque cette pesanteur est arrivée à 1,15 ou 1,2, on le fait couler dans une chaudière en plomb, où on l'évapore jusqu'à ce que sa pesanteur spécifique soit à peu près de 1,5. En effet, l'eau étant plus volatile que l'acide aqueux, elle se réduit en vapeur, pendant que celui-ci reste. Mais, pour enlever toute l'eau qu'on peut soustraire de cette manière, il faut une température supérieure à celle que le plomb est susceptible de supporter; de sorte qu'on fait passer l'acide dans de grandes cornues de verre, ou dans des alambics de platine, et là on continue à le chauffer jusqu'à ce qu'il ne fournisse plus d'eau. Cette eau est faiblement acidule, et on la conserve pour arroser le sol des chambres de plomb. Lorsque l'acide est concentré, on le laisse refroidir, puis on le verse dans de grandes bouteilles en verre ou en faïence, appelées *dames-jeannes*, qu'on ferme avec des bouchons de faïence soudés avec du soufre fondu, puis ficelés, pour empêcher que le soufre ne se détache. Ces vases sont entourés de paille, et renfermés un à un dans des paniers; car quand ils viennent à se casser, l'acide qui s'en écoule détruit tout ce qu'il touche.

L'acide sulfurique préparé de cette manière, qu'on trouve dans le commerce sous le nom d'acide sulfurique d'Angleterre, est de l'*acide aqueux*, dépouillé de toute

l'eau en excès, et qui doit avoir une pesanteur spécifique de 1,85, à la température de + 12 degrés. Cependant il contient diverses matières étrangères, provenant de l'eau dont on arrose le sol des chambres, du sulfate plombique enlevé à la garniture de celles-ci, et du sursulfate potassique, qui est dû à ce que, pendant la combustion du soufre avec le salpêtre, il y a des parcelles de sel projetées à droite ou à gauche, ou entraînées par la vapeur. Ces impuretés s'élèvent quelquefois à 2 1/2 et jusqu'à 3 pour cent du poids de l'acide. Un acide sulfurique contenant du sel potassique peut être amené par l'ébullition à une pesanteur spécifique de 1,9, qui indique alors un acide fort impur. L'acide de Saxe contient un peu de sulfate calcique et de sulfate ferrique. L'acide sulfurique doit être débarrassé de ces impuretés par la distillation. Cette opération est difficile à exécuter, parce qu'elle exige une température fort élevée, et qu'à mesure que l'acide passe, les matières tenues en dissolution se précipitent au fond du vase; d'où résulte une ébullition par soubresauts, qui fait éclater la cornue, ou qui en brise le col, avec le récipient, une masse de vapeurs chaudes se trouvant chassée violemment à chaque secousse. On peut néanmoins parer à ces inconvéniens, en ayant soin de ne pas chauffer le fond de la cornue, et n'appliquant la chaleur que sur les côtés et la partie supérieure, précaution au moyen de laquelle la distillation se fait avec promptitude et sûreté. Quant aux détails de l'opération, je les exposerai dans l'Appendice, à l'article *Distillation*. Gay-Lussac prescrit de mettre dans la cornue un fil de platine roulé en spirale, le long duquel l'acide se convertit en vapeurs; mais cet effet ne dure pas long-temps, et dès que le sulfate plombique s'est précipité, on voit reparaître l'ébullition saccadée, avec le danger de perdre tant les vaisseaux que l'acide.

L'acide sulfurique aqueux est un liquide limpide, incolore et oléagineux, qu'on appelait autrefois *huile de vitriol*, ou *acide vitriolique*. Il appartient à la classe des liquides les moins volatils, et n'entre en ébullition

Digitized by Google

qu'à + 326 degrés. A cet égard, il faut faire remarquer qu'un acide qui contient davantage d'eau, c'est-à-dire qui a une pesanteur spécifique moins considérable, bout à une température d'autant plus basse qu'il contient plus d'eau, et qu'alors il s'en dégage seulement des vapeurs aqueuses; tandis que, dans l'ébullition de l'acide concentré, c'est l'acide lui-même qui se vaporise. Le gaz produit pendant l'ébullition se condense aisément en une fumée épaisse, blanche et pesante, qui a une odeur acide et qui excite à tousser. L'acide fumant de Nordhausen se prend, à — 12 degrés, en une masse composée de petites aiguilles cristallines. L'acide aqueux ordinaire ne se solidifie qu'à — 34 degrés, et donne alors souvent des prismes réguliers à six pans et aplatis.

L'acide sulfurique a tant d'affinité pour l'eau, que quand on le conserve dans des vaisseaux mal bouchés, il attire l'humidité de l'air; ce qui fait qu'il augmente de poids et de volume, mais en perdant de sa concentration. Quand on le mêle avec de l'eau, tant de chaleur se dégage, qu'on est obligé de prendre des précautions pour opérer le mélange; sans quoi une partie de la liqueur se trouve lancée hors du vase avec explosion, ou bien le vase lui-même, s'il est de verre, se casse. Il ne faut jamais verser l'eau dans l'acide, mais ce dernier dans l'eau. Le mieux est d'imprimer un mouvement gyratoire à l'eau, et de verser l'acide, par un petit filet, au milieu du tourbillon; de cette manière, la combinaison des deux corps ne se fait pas le long des parois du vase, mais au milieu du liquide, et l'acide concentré n'a pas le temps de se précipiter au fond. On est aussi dans l'usage d'ajouter l'acide à l'eau par petites quantités à la fois, et de remuer pendant quelque temps le mélange après chaque addition.

Quand on mêle une partie de neige avec quatre d'acide sulfurique concentré à zéro, la température du mélange s'élève à + 100 degrés. Si l'on fait ensuite refroidir ce mélange jusqu'à zéro, et qu'on y ajoute trois fois autant de neige; il en résulte vingt à vingt-cinq degrés de

Digitized by Google

froid. Ce phénomène tient à ce que, dans le premier cas, l'acide forme avec l'eau, comme eau de cristallisation, une combinaison qui, comme toutes les combinaisons chimiques, est accompagnée d'un dégagement de calorique; tandis qu'ensuite, lorsqu'on ajoute de la neige à l'acide refroidi, cette neige est dissoute par l'acide liquide, et lui enlève la chaleur dont elle a besoin pour se liquéfier, absolument comme il arrive toutes les fois que des sels se dissolvent dans l'eau.

Lorsqu'on mêle de l'acide sulfurique avec de l'eau, le volume du mélange, après le refroidissement, est plus petit que ne l'était auparavant celui des deux substances prises collectivement. Parties égales d'acide et d'eau, mêlées ensemble et ramenées à leur température première, perdent $\frac{29}{1000}$, ou environ trois pour cent de leur volume primitif. Cette condensation a été regardée d'abord comme la cause du dégagement de chaleur qui a lieu pendant le mélange de l'acide avec l'eau. On ne peut disconvenir qu'elle ne contribue effectivement un peu à l'élévation de la température. Cependant l'expérience a prouvé depuis que celle-ci est due proprement à la combinaison chimique de l'acide aqueux avec une nouvelle quantité d'eau, et l'on a trouvé ensuite qu'il y a des liquides qui dégagent de la chaleur quand on les mêle ensemble, quoique le mélange, après avoir été convenablement refroidi, occupe plus de volume que les liqueurs n'en avaient auparavant. C'est ce qui arrive, par exemple, à l'esprit de vin faible et à l'eau, quand on les mêle en certaines proportions. Lorsque l'acide sulfurique s'échauffe pendant le mélange, il se forme quelques combinaisons particulières et déterminées : ainsi, par exemple, quand à un acide pesant 1,85 on ajoute une fois autant d'eau qu'il en contenait auparavant, c'est-à-dire quand on mêle ensemble 18,5 parties d'eau et 100 d'acide, celui-ci s'échauffe beaucoup; sa température étant redescendue à + 16 degrés, il a une pesanteur spécifique de 1,78, et à + 4 degrés il donne des cristaux qui se maintiennent à toutes les températures inférieures à

Digitized by Google

+ 4 degrés. Si l'on ajoute un peu moins d'eau, de manière qu'une partie de l'acide reste liquide, on obtient des cristaux très-réguliers, de dessus lesquels on peut décanter l'acide liquide. L'acide cristallisé peut être considéré comme un acide sulfurique aqueux avec de l'eau de cristallisation. Lorsqu'à 100 parties d'acide aqueux on en ajoute 37 d'eau, la plus grande diminution dans le volume des deux corps a lieu par suite de leur combinaison, et il y a une égale quantité d'oxigène dans l'acide et dans l'eau. On voit, d'après la condensation, qu'il s'opère là une combinaison chimique, quoique celle-ci ne puisse plus être obtenue par la cristallisation, attendu qu'elle est liquide à la température ordinaire de l'air. L'eau qu'on ajoute en sus de cette quantité, semble ne faire qu'étendre l'acide. En conséquence, l'acide sulfurique paraît pouvoir se combiner chimiquement avec l'eau dans quatre proportions différentes, qui sont entre elles comme 1, 2, 4 et 6. La première donne les cristaux lamelleux dans l'acide sulfurique fumant; la seconde est l'acide sulfurique aqueux ordinaire; la troisième est celui qui pèse 1,78, et qui est susceptible de cristalliser; enfin, la quatrième est celle qui pèse 1,632, et dans laquelle l'acide et l'eau contiennent tous deux une même quantité d'oxigène.

La table suivante, dressée par Dalton, indique combien d'acide sulfurique pur se trouve dans l'acide étendu, à divers degrés de pesanteur spécifique. La troisième colonne marque le point d'ébullition du mélange aux degrés de Fahrenheit, que je n'ai point réduits, afin d'éviter les fractions.

Digitized by Google

PESANTEUR spécifique.	QUANTITÉ d'acide pour cent.	Point d'ébullition.	PESANTEUR spécifique.	QUANTITÉ d'acide pour cent.	Point d'ébullition.
1,850	81	620°	1,769	67	422°
1,849	80	605	1,757	66	410
1,848	79	590	1,744	65	400
1,847	78	575	1,730	64	391
1,845	77	560	1,715	63	382
1,842	76	545	1,699	62	374
1,838	75	530	1,684	61	367
1,833	74	515	1,670	60	360
1,827	73	501	1,650	58,6	350
1,819	72	487	1,520	50	290
1,810	71	473	1,408	40	260
1,801	70	460	1,300	30	240
1,791	69	447	1,200	20	224
1,780	68	435	1,100	10	218

Dalton fait remarquer à cette occasion que la différence de pesanteur spécifique entre l'acide contenant 81 pour cent d'acide pur et celui qui en contient seulement 68, est trop faible pour qu'on puisse déterminer bien exactement la quantité d'acide anhydre pour cent, et que par conséquent il est plus certain d'observer le point d'ébullition, ou de chercher combien il faut d'eau pour étendre l'acide jusqu'à la pesanteur spécifique de 1,78.

Ure a établi la table suivante, sur les données de laquelle on peut compter, pour estimer la quantité d'acide aqueux et d'acide anhydre que l'acide sulfurique ordinaire contient à diverses pesanteurs spécifiques.

Digitized by Google

ACIDE aqueux.	PESANTEUR spécifique	ACIDE anhydre.	ACIDE aqueux.	PESANTEUR spécifique.	ACIDE anhydre.
100	1,8485	81,54	50	1,3884	40,77
99	1,8475	80,72	49	1,3788	39,95
98	1,8460	79,90	48	1,3697	39,14
97	1,8439	79,09	47	1,3612	38,32
96	1,8410	78,28	46	1,3530	37,51
95	1,8376	77,40	45	1,3440	36,69
94	1,8336	76,65	44	1,3345	35,88
93	1,8290	75,83	43	1,3255	35,06
92	1,8233	75,02	42	1,3165	34,25
91	1,8179	74,20	41	1,3080	33,43
90	1,8115	73,39	40	1,2999	32,61
89	1,8043	72,57	39	1,2913	31,80
88	1,7962	71,75	38	1,2826	30,98
87	1,7870	70,94	37	1,2740	30,17
86	1,7774	70,12	36	1,26[illegible]4	29,35
85	1,7673	69,31	35	1,2572	28,54
84	1,7570	68,49	34	1,2490	27,72
83	1,7465	67,68	33	1,2409	26,91
82	1,7360	66,86	32	1,2334	26,09
81	1,7245	66,05	31	1,2260	25,28
80	1,7120	65,23	30	1,2184	24,46
79	1,6993	64,42	29	1,2108	23,65
78	1,6870	63,60	28	1,2032	22,83
77	1,6750	62,78	27	1,1956	22,01
76	1,6630	61,97	26	1,1876	21,20
75	1,6520	61,15	25	1,1792	20,38
74	1,6415	60,34	24	1,1706	19,57
73	1,6321	59,52	23	1,1626	18,75
72	1,6204	58,71	22	1,1549	17,94
71	1,6090	57,89	21	1,1480	17,12
70	1,5975	57,08	20	1,1410	16,31
69	1,5868	56,26	19	1,1330	15,49
68	1,5760	55,45	18	1,1246	14,68
67	1,5648	54,63	17	1,1165	13,86
66	1,5503	53,82	16	1,1090	13,05
65	1,5390	53,00	15	1,1019	12,23
64	1,5280	52,18	14	1,0953	11,41
63	1,5170	51,37	13	1,0887	10,60
62	1,5066	50,55	12	1,0809	9,78
61	1,4960	49,74	11	1,0743	8,97
60	1,4860	48,92	10	1,0682	8,15
59	1,4060	48,11	9	1,0614	7,34
58	1,4660	47,29	8	1,0544	6,52
57	1,4560	46,58	7	1,0477	5,71
56	1,4460	45,66	6	1,0405	4,89
55	1,4360	44,85	5	1,0336	4,08
54	1,4265	44,03	4	1,0268	3,26
53	1,4170	43,22	3	1,0206	2,446
52	1,4073	42,40	2	1,0140	1,63
51	1,3977	41,58	1	1,0074	0,8154

Digitized by Google

Cette table est calculée pour la température de + 15 1/2 degrés, et Ure recommande d'observer exactement l'état du thermomètre toutes les fois qu'on pèse l'acide, parce que six degrés changent sa pesanteur spécifique d'environ 0,005, et que de l'acide concentré qui pèse 1,848 à + 15 1/2 degrés, n'a plus qu'une pesanteur spécifique de 1,772 à + 100 degrés.

L'acide sulfurique dissout et détruit, surtout à une haute température, tous les corps combustibles composés. Il absorbe le gaz oléfiant, et en prend peu à peu plusieurs fois son propre volume. Il forme, par l'action des corps organiques, des combinaisons spéciales, qui se comportent comme des acides à radical composé, et produisent des sels tout particuliers, dont je ferai connaître la nature dans la chimie végétale, en décrivant d'une manière détaillée les produits de l'action de l'acide sulfurique sur les matières végétales. Cet acide est noirci, même à froid, par un grand nombre de corps dans la composition desquels entre du carbone, de manière qu'il suffit que de la poussière ou un petit morceau de liége y tombe pour le colorer en jaune, en brun ou en noir, suivant l'abondance du corps étranger. Il est toutefois certaines substances qui s'y dissolvent à froid sans le colorer, par exemple, le sucre et la colle forte. Lorsqu'on fait chauffer de l'acide noirci, il se décompose : le charbon qu'il contient passe à l'état d'acide carbonique, et lui-même est converti en acide sulfureux, qui se dégage, à l'état de gaz, avec l'acide carbonique. Si le corps combustible subit une décomposition complète, et que le carbone tout entier soit oxidé aux dépens de l'acide, celui-ci redevient limpide et incolore. Un acide noirci peut donc être entièrement décoloré, et éclairci par l'ébullition. La cause de sa coloration en noir tient à ce que, quand un corps composé de carbone, d'oxigène et d'hydrogène, élémens ordinaires de la nature organique, vient à y tomber, l'hydrogène et l'oxigène se combinent en partie ensemble, pour produire de l'eau, qui affaiblit l'acide; tandis qu'une autre portion

Digitized by Google

se convertit, tant en une sorte de sucre analogue à celui du raisin et du miel, qu'en acide acétique, et que le résidu, alors plus riche en charbon qu'il ne l'était auparavant, noircit l'acide. Si l'on étend l'acide noirci avec de l'eau, le charbon, combiné avec une très-petite quantité d'hydrogène, se précipite sous la forme d'une poudre noire. Si, au contraire, on le fait chauffer, le charbon s'oxide en décomposant l'acide. Cette circonstance fait qu'on ne peut conserver l'acide sulfurique que dans des flacons de verre bouchés à l'émeri.

L'acide sulfurique contient 40,14 parties de soufre et 59,86 d'oxigène, ou 100 de soufre et 149,128 d'oxigène; ce qui fait un volume de soufre gazéiforme pour trois volumes de gaz oxigène. Lorsqu'il se combine avec d'autres corps oxidés, de manière à en être complètement saturé, la quantité de ces corps qui est nécessaire pour le saturer, renferme exactement un tiers de l'oxigène contenu dans la quantité saturée d'acide; de manière que la quantité d'alcali, de terre ou d'oxide métallique qui sature 100 parties d'acide sulfurique, contient 19,96 d'oxigène. Ainsi, la capacité de saturation de l'acide sulfurique est de 19,96, ou, en nombre rond, de 20. Quelques chimistes admettent qu'il contient exactement 60 parties d'oxigène; ce qui porterait sa capacité de saturation exactement aussi à 20. Ceci repose sur une conjecture, touchant le rapport entre le poids des volumes des corps simples, que j'aurai occasion de développer amplement à la fin du quatrième volume.

2. *De l'acide hyposulfurique.*

L'acide hyposulfurique a été découvert, en 1819, par Gay-Lussac et Welter. Ce dernier, voulant se servir de l'acide sulfureux pour une analyse du suroxide manganique, trouva qu'il s'était formé un sel de manganèse dont on ne pouvait séparer l'acide par le moyen de la baryte. Aidé de Gay-Lussac, il parvint ensuite à reconnaître que ce sel contenait un nouvel acide ayant plus

d'oxigène que l'acide sulfureux, mais moins que l'acide sulfurique, et auquel Gay-Lussac imposa le nom d'*acide hyposulfurique*.

Voici comment on s'y prend pour l'obtenir. On réduit du suroxide manganique en poudre extrêmement fine; on verse de l'eau dessus, et on fait arriver du gaz acide sulfureux dans cette eau : l'acide est absorbé par l'eau, et saturé en peu d'instans par le suroxide, qui se trouve réduit à l'état d'oxide manganeux, lequel entre en combinaison avec le nouvel acide. Dans cette opération, la liqueur s'échauffe peu à peu, et sa température peut monter jusqu'à + 50 degrés, selon Heeren. Il faut chercher à prévenir cet effet, parce que, sous l'influence de la chaleur, l'acide sulfureux décompose deux fois autant de suroxide manganique, avec lequel il produit du sulfate manganeux, dont il est bien impossible d'empêcher totalement la formation, mais dont la quantité se trouve réduite presque à rien, lorsqu'on tient la liqueur froide pendant le cours de l'opération. Si le suroxide contient de l'hydrate manganique, ce qui arrive souvent, il se forme, quand cet hydrate vient à être décomposé par l'acide sulfureux, un mélange de sulfate et de sulfite manganeux. Aussitôt qu'on cesse de faire passer du gaz acide sulfureux dans la liqueur, on la filtre, et on la mêle avec une dissolution de sulfure barytique. Ce sulfure est décomposé; le soufre se précipite, avec le manganèse, à l'état de sulfure manganeux, tandis que l'oxigène de l'oxide manganeux et l'acide hyposulfurique, se combinant avec le barium, produisent de l'hyposulfate barytique, qui reste en dissolution. On évapore alors la liqueur jusqu'au point de cristallisation, et, pour purifier entièrement les cristaux, on les redissout dans de l'eau; après quoi on évapore encore la dissolution. Gay-Lussac et Welter employaient l'hydrate barytique pour précipiter l'oxide manganeux; mais ce procédé ne réussit pas parfaitement : le sulfure de barium, prescrit par Heeren, est à la fois moins coûteux et plus efficace.

Le sel étant parfaitement pur, on le réduit en poudre fine, on le pèse, on le dissout dans l'eau, et on y ajoute, sur 100 parties, 18,78 d'acide sulfurique pesant 1,849, qu'on a préalablement étendu de trois à quatre fois son poids d'eau. De cette manière, la baryte se trouve séparée exactement, et le nouvel acide reste pur dans la liqueur. On évapore alors celle-ci, dans le vide, sur de l'acide sulfurique, et on peut l'amener ainsi jusqu'à un certain degré de concentration; mais si l'on tente d'aller jusqu'à ce que sa pesanteur spécifique arrive à 1,347, l'acide se décompose, en dégageant de l'acide sulfureux et laissant de l'acide sulfurique dans la liqueur. La même chose a lieu quand on le chauffe, et s'il est concentré, sa décomposition a lieu même avant le degré auquel l'eau entre en ébullition.

Cet acide dissout le zinc avec dégagement de gaz hydrogène. Ni l'acide nitrique, ni le chlore, ni le suroxide manganique ne le convertissent en acide sulfurique, à moins qu'on ne le fasse bouillir avec ces substances; mais cette conversion s'opère peu à peu, suivant Heeren, par l'effet du contact de l'air. Il contient 44,59 parties de soufre et 55,41 d'oxigène. ce qui fait deux volumes de soufre pour cinq d'oxigène. Sa capacité de saturation est égale au cinquième de la quantité d'oxigène qu'il contient, c'est-à-dire de 11,08. Sa composition est telle, que, quand on fait rougir ses sels, il reste un sulfate neutre, et qu'il se dégage une quantité d'acide sulfureux qui serait suffisante pour former un sulfite neutre avec la même base. En d'autres termes, l'acide sulfurique et l'acide sulfureux s'y trouvent en proportions telles, que tous deux contiennent une égale quantité de soufre.

3. *De l'acide sulfureux.*

Lorsque du soufre brûle à l'air, il se forme un gaz acide particulier, d'odeur suffocante, qu'on appelle gaz *acide sulfureux*.

La manière la plus facile d'obtenir ce gaz, d'après Berthier, consiste à chauffer, dans une petite cornue

de verre, un mélange de quatre parties de fleurs de soufre avec cinq parties de suroxide manganique réduit en poudre fine. La moitié du soufre se convertit en acide sulfureux aux dépens du suroxide, tandis que l'autre se combine avec le métal, et produit du sulfure manganeux. On se le procure aussi, et plus sûrement pur que par ce procédé, en faisant bouillir, dans une cornue, de l'acide sulfurique concentré avec de la limaille de cuivre ou du mercure : le métal s'oxide, et ramène l'acide à l'état d'acide sulfureux, qui se dégage sous forme gazeuse. Le gaz étant très-soluble dans l'eau, il faut le recueillir sur le mercure.

L'acide sulfureux est un gaz permanent à la température ordinaire de l'atmosphère; mais, à une température plus basse, et sous une pression égale à celle de trois à cinq atmosphères, il peut se condenser en un liquide. Voici, d'après Bussy, quelle est la manière dont on doit s'y prendre pour l'obtenir à l'état liquide : on commence par faire passer du gaz acide sulfureux à travers un tube plein de chlorure calcique, pour le dépouiller de toute humidité; puis on le fait entrer dans un matras de verre entouré d'un mélange d'une partie de sel marin finement pulvérisé et de deux parties de neige ou de glace pilée, le vase se refroidit ainsi jusqu'à — 18 et même — 20 degrés, ce qui suffit pour condenser et liquéfier l'acide, sans qu'on ait besoin de recourir à une pression plus considérable. Il constitue alors un liquide incolore, transparent, volatil, dont la pesanteur spécifique est d'environ 1,45, et qui bout déjà à — 10 degrés. Cependant il peut se maintenir sous la forme liquide à une température plus élevée de l'air ambiant, parce qu'en vertu de sa propre évaporation, il se refroidit au-dessous de — 10 degrés. Lorsqu'on le verse goutte à goutte dans de l'eau dont la température est de quelques degrés supérieure à zéro, il se volatilise sur-le-champ en partie, tandis qu'une autre partie se dissout dans l'eau, et qu'une troisième se précipite au fond du vase, sous la forme d'une huile pesante. Si, dans cet état, on le touche avec un corps solide, tel

qu'un tube de verre, il entre en ébullition, et l'eau se refroidit tellement, qu'elle se congèle à la surface et même dans toute sa masse. L'acide sulfureux liquide est si volatil, que quand on le fait tomber goutte à goutte sur du coton enveloppant la boule d'un thermomètre à esprit de vin qui marque + 10 degrés, l'instrument descend jusqu'à — 57 degrés à l'air, et jusqu'à — 68 si l'opération a lieu dans le vide; le mercure gèle dans la boule d'un thermomètre, et Bussy y a même amené de l'alcool à la congélation. Si l'on fait arriver du gaz chlore, ammoniaque ou cyanogène dans une petite boule de verre entourée de coton qu'on imbibe d'acide sulfureux, cette boule se refroidit à tel point, que les gaz s'y condensent sans le secours d'une augmentation de pression.

Auguste de la Rive a tout récemment découvert une combinaison solide de l'acide sulfureux avec l'eau, quel'on se procure en faisant passer du gaz acide sulfureux humide à travers un récipient refroidi de — 10° à — 15°. Elle se condense sur les parois sous forme de feuilles cristallines minces et incolores. On l'obtient aussi quand l'acide sulfureux liquide s'évapore à l'air, et dans ce cas l'humidité athmosphérique contribue à sa formation; mais elle est alors mêlée avec de la glace. Ne pouvant exister qu'au-dessous de — 5°, elle commence à répandre des vapeurs d'acide sulfureux, lorsque sa température surpasse ce point, et quand l'air ambiant est au-dessus de 0°, elle se transforme promptement en eau pure. Les cristaux ont une saveur fraîche et acide qui n'est pas désagréable, et renferment, d'après une analyse approximative, $\frac{4}{5}$ d'eau et $\frac{1}{5}$ d'acide; d'après cela l'eau s'y trouve contenir sept fois plus d'oxigène que l'acide. Cette proportion extraordinaire d'eau, qui se retrouve aussi dans la combinaison cristallisée, que forme le chlore avec ce liquide, paraît être propre aux combinaisons que contracte l'eau à de très-basses températures.

Le gaz acide sulfureux n'a pas de couleur. Sa pesanteur spécifique est de 2,247. Lorsqu'il prend naissance

Digitized by Google

par la combustion, le volume de l'air et du gaz oxigène éprouve une légère diminution; ce dont je ferai connaître la cause plus loin. Ce gaz est absorbé avec avidité tant par l'eau que par l'alcool. Il résulte des expériences de Saussure qu'une mesure d'eau en absorbe $43\frac{1}{4}$, et une d'alcool $115\frac{3}{4}$. Pour charger l'eau ou l'alcool de ce gaz, il suffit de l'y conduire au moyen d'un tube plongeant dans la liqueur, entourée d'un mélange réfrigérent, jusqu'à ce qu'il cesse d'être absorbé. Plus le liquide est froid, et plus il peut absorber de gaz. On parvient à concentrer sa dissolution aqueuse par la congélation.

L'acide sulfureux est un des acides les plus faibles. Tous les autres, à l'exception de l'acide carbonique et de l'acide hydrocyanique, le déplacent. Il répand l'odeur du soufre en combustion, et a une saveur extrêmement désagréable, analogue à cette odeur. La pesanteur spécifique de l'eau qui en est saturée s'élève à 1,04, selon Fourcroy, et à 1,05, d'après Thomson. Cette eau n'en contient que quatre pour cent de son poids. L'ébullition l'en dégage, et l'eau qui l'a subie n'offre plus la moindre trace d'acide. Si on la laisse exposée à l'air dans un vase plat, ou dans un flacon mal bouché, elle absorbe l'oxigène et se convertit en acide sulfurique. La même chose arrive quand on la met en digestion avec du suroxide plombique (oxide puce), qui fait disparaître sur-le-champ son odeur.

Les gaz phosphure trihydrique et sulfide hydrique sont condensés par l'acide sulfureux, qui en précipite le phosphore ou le soufre. Cependant cet effet n'a point lieu avec le gaz sulfide hydrique, lorsque les deux gaz sont secs; mais, s'il survient de l'eau dans le mélange, ceux-ci se décomposent à l'instant même, et il se forme un magma sulfuré qui serait, suivant Thomson, un acide particulier composé de soufre, d'hydrogène et d'oxigène, assertion qui semble toutefois être peu vraisemblable. Si l'on ajoute davantage d'eau, il ne reste que du soufre. Mêlé avec du gaz oxigène, sur du mercure, il n'éprouve aucune altération; mais, si l'on

Digitized by Google

ajoute de l'eau, les deux gaz sont absorbés peu à peu, et il se forme de l'acide sulfurique. Dans cette circonstance, il se combine toujours ensemble deux parties de gaz acide sulfureux et une de gaz oxigène. Le gaz acide sulfureux blanchit les substances animales, et détruit les couleurs végétales. C'est pourquoi on s'en sert, dans les manufactures, pour le blanchiment des étoffes de soie et de laine : on nomme ce travail *soufrer*, et on l'exécute avec le gaz qui se dégage du soufre en combustion. L'acide liquide a les mêmes propriétés décolorantes que le gaz. Il ne rougit pas la teinture de tournesol, ou les autres couleurs bleues végétales, comme font les autres acides, mais les détruit tout-à-fait; cependant il faut pour cela qu'il ne contienne pas d'acide sulfurique, parce que celui-ci rétablit les couleurs. Si, par exemple, on plonge une rose rouge dans de l'acide sulfureux, elle devient blanche sur-le-champ; mais elle reprend sa couleur première, lorsqu'on la plonge ensuite dans de l'acide sulfurique affaibli. Ce phénomène tient, d'après les expériences de Grotthuss, à ce que l'acide sulfureux se combine avec les matières colorantes, et donne lieu ainsi à un corps sans couleur; mais, une fois que celui-ci est mis en contact avec un acide plus fort, le principe colorant s'unit au nouvel acide, l'acide sulfureux se dégage, et l'on voit paraître un autre ton de couleur dépendant de l'acide ajouté en second lieu. Certaines couleurs, la cochenille, par exemple, ne sont point attaquées par l'acide sulfureux; tandis que d'autres, comme celle du bois de Fernambouc, sont totalement détruites par lui. Au reste il est ordinaire que les substances qui ont été blanchies par l'acide sulfureux reprennent leur couleur à l'air, par l'effet du dégagement de cet acide.

L'acide sulfureux contient 50,144 parties de soufre, et 49,856 d'oxigène, ou 100 du premier et 99,42 du second, ce qui fait deux volumes de gaz oxigène pour un de soufre gazéiforme; de manière que le soufre absorbe dans l'acide sulfurique une fois et demie autant d'oxigène que dans l'acide sulfureux. La capacité de sa-

Digitized by Google

turation de ce dernier est de 24,928, c'est-à-dire que le corps oxidé qui le neutralise contient moitié moins d'oxigène que lui.

Quelques chimistes prétendent que l'acide sulfureux contient parties égales de soufre et d'oxigène. Pour mettre cette assertion hors de doute, on a évalué la pesanteur spécifique du gaz à 2,2185; ce qui doit être réellement, si l'oxigène ne change pas de volume quand il produit de l'acide sulfureux en se combinant avec le soufre. Mais la chose ne paraît point être ainsi : le volume du gaz diminue, et sa pesanteur spécifique est de 2,247, d'après mes expériences, comme je l'ai dit précédemment. Thénard et Gay-Lussac l'ont même trouvée de 2,255. La cause en est dans la grande coercibilité de ce gaz, en vertu de laquelle la pression de l'atmosphère le condense un peu plus qu'elle ne ferait s'il était, ou permanent, ou très-difficile à condenser. La table suivante, extraite des travaux d'Œrsted, montre la manière inégale dont l'air atmosphérique et le gaz acide sulfureux se condensent sous une égale pression. Le volume primitif et la température y sont supposés les mêmes; les nombres indiquent les diminutions relatives de volume.

GAZ.	AIR atmosphérique.	GAZ.	AIR atmosphérique.
1	1	2,7595	2,7240
1,0261	1,0259	2,8207	2,7819
1,0754	1,0768	2,8886	2,8423
1,0229	1,1215	2,9556	2,9057
1,1750	1,1729	3,0240	3,9717
1,2302	1,2297	3,0974	3,0407
1,2942	1,2937	3,1733	3,1130
1,3644	1,3634	3,3186	3,1889

Digitized by Google

Il est clair que la diminution de la pression ordinaire de l'atmosphère doit dilater le gaz acide sulfureux dans une proportion croissante plus considérable que l'air atmosphérique. Voilà pourquoi on ne peut pas déduire sa composition, avec pleine certitude, de sa pesanteur spécifique.

4. *De l'acide hyposulfureux.*

Cet acide, le moins oxigéné des acides du soufre, était connu depuis long-temps dans ses combinaisons avec les bases salifiables; mais on ne le considérait pas comme un acide particulier, et ses sels, désignés sous le nom de sulfites sulfurés, passaient pour avoir une composition semblable à celle des doubles sels. Berthollet reconnut que le fer et le zinc peuvent être dissous par l'acide sulfureux liquide, sans qu'il se dégage de gaz hydrogène, et qu'il résulte de là des sels particuliers, incolores, cristallins, desquels d'autres acides séparent l'acide sulfureux et le soufre. Plus tard, Vauquelin découvrit la combinaison de cet acide avec la soude, qu'on se procure en laissant du sulfure de sodium exposé à l'action de l'air pendant quelque temps. Lorsque Dulong eut découvert un acide moins oxigéné de phosphore, dont il sera question plus loin, Gay-Lussac soupçonna que l'acide des sulfites sulfurés pourrait bien être aussi un acide particulier, et qu'il serait possible que, dans ces sels, la base fût combinée avec le soufre et l'acide sulfureux à la fois, ou que l'un et l'autre pris ensemble y saturassent une quantité de base que l'acide sulfureux seul pourrait neutraliser. Cette conjecture a été dernièrement convertie en certitude par les recherches intéressantes de Herschel.

On n'a pas encore pu isoler l'acide hyposulfureux, à moins que ce ne soit un des corps qu'on se procure en traitant l'acide sulfurique anhydre par le soufre. Aussitôt qu'on cherche à le dégager de ses combinaisons par la voie humide, il est détruit; du soufre se précipite, et de l'acide sulfureux reste dans la liqueur. Il se forme,

soit quand on fait digérer un sulfite, avec du soufre en poudre, dans un vaisseau clos, soit lorsqu'on laisse une dissolution aqueuse de sulfure de potassium exposée à l'air, jusqu'à ce qu'elle soit devenue presque incolore, soit enfin, ce qui est plus facile encore, en dissolvant de la limaille de zinc ou de fer dans de l'acide sulfureux liquide; ce qui permet de transporter l'acide à d'autres bases, par exemple, à des terres ou à des alcalis, en précipitant les sels métalliques avec elles. Dans ces dissolutions, le zinc ou le fer, en s'oxidant, convertit les deux tiers de l'acide sulfureux en acide hyposulfurique, qui se combine avec la moitié de l'oxide produit; tandis que le tiers restant de l'acide sulfureux s'unit à l'autre moitié de ce même oxide. Il résulte de là un mélange de sulfite et d'hyposulfite ferreux ou zincique. On peut présumer qu'un sulfure, par exemple, le sulfure ferreux ne produirait que de l'hyposulfite ferreux, parce que le soufre, en se combinant avec l'acide sulfureux, donnerait naissance à de l'acide hyposulfureux.

Lorsqu'on verse goutte a goutte un acide plus fort dans les dissolutions des sels formés par cet acide, il est mis en liberté, et reste un instant dans la liqueur sans se décomposer. Mais, au bout de quelques minutes, le liquide se trouble, du soufre se précipite, et l'on sent l'odeur de l'acide sulfureux.

L'acide hyposulfureux est formé de 66,80 parties de soufre et 33,20 d'oxigène. Le soufre y est combiné avec moitié moins d'oxigène que dans l'acide sulfureux, ce qui fait volumes égaux de l'un et de l'autre. Sa capacité de saturation est de 16,6, c'est-à-dire égale à la moitié de l'oxigène qu'il contient.

Le soufre est susceptible de se combiner avec l'acide sulfurique anhydre. On aurait pu présumer que cette combinaison pouvait contenir l'acide hyposulfureux. Une partie de soufre et cinq parties d'acide anhydre donnent une liqueur limpide et brune. Si l'on porte le nombre des parties d'acide à sept, la liqueur devient verte, et si l'on en met dix, elle prend une belle cou-

Digitized by Google

leur bleue. Cette dernière combinaison colorera ensuite en bleu une grande quantité d'acide fumant. Toutes ces combinaisons ne tardent pas à se décomposer; il se dégage de l'acide sulfureux, et si le vase est clos, il se forme de l'acide sulfureux liquide. L'eau les décompose instantanément, précipite du soufre, et dégage de l'acide sulfureux, absolument de même qu'avec l'acide hyposulfureux. Elles ont été découvertes par Vogel, de Bayreuth, dans les recherches qu'il a faites sur l'acide sulfurique fumant. Schweigger a remarqué que si l'on met du soufre dans le récipient qui reçoit l'acide sulfurique anhydre distillé, et qu'on bouche hermétiquement toutes les ouvertures, lorsque la plus grande partie de l'air a été chassée de l'appareil par la chaleur, l'acide sulfurique anhydre abandonne après la fin de la distillation, et pendant le refroidissement, le soufre avec lequel il s'était combiné dans le récipient, pour retourner à l'acide sulfurique aqueux de la cornue, dont il avait été séparé par la distillation. Ce fait semble s'élever contre l'idée que la combinaison brune de soufre et d'acide sulfurique puisse être considérée comme un oxide du soufre.

II. DES ACIDES ET OXIDES DU NITROGÈNE.

1. *De l'acide nitrique.*

L'acide nitrique se rencontre assez rarement dans la nature, et jamais il n'y est à l'état de liberté. On en trouve presque toujours des traces dans l'eau de pluie d'orage, où il est combiné avec l'ammoniaque. Le règne minéral nous l'offre en combinaison avec la potasse et la soude. La combinaison saline qu'il produit avec la potasse est généralement appelée nitre ou salpêtre, et abonde dans le commerce. Comme c'est d'elle qu'on extrait l'acide, celui-ci a retenu le nom sous lequel on la désigne, et son radical a reçu, d'après cela, celui de nitrogène.

La préparation de l'acide nitrique est une opération un peu compliquée; car cet acide ne peut exister, ni à l'état anhydre, ni avec le peu d'eau que l'acide sulfu-

rique nécessaire à son dégagement peut lui céder. C'est pourquoi, quand on mêle le salpêtre avec la quantité d'acide sulfurique exactement requise pour le décomposer, et qui s'élève à 48 1/2 parties d'acide aqueux sur 100 de sel, et qu'on distille le mélange, il n'y a d'abord que les deux tiers du salpêtre qui se décomposent; du sursulfate potassique se forme, et les deux tiers de l'acide nitrique se dégagent, avec toute l'eau de l'acide sulfurique; le produit de la distillation est incolore, ou légèrement coloré en jaune. A cette époque de l'opération, la cornue contient un mélange fondu de bisulfate et de nitrate potassiques. Si l'on augmente la chaleur, l'excès d'acide du bisulfate se combine avec la potasse du salpêtre, et l'acide nitrique, qui ne trouve plus alors d'eau avec laquelle il puisse se combiner, subit une décomposition; du gaz oxigène se dégage, et il se forme de l'acide nitreux, qui, combiné chimiquement avec une portion d'acide nitrique non décomposée, produit des vapeurs rutilantes, que l'acide déjà distillé condense, en prenant une couleur rouge. Lorsque l'acide rouge commence à se dégager, la masse fondue que la cornue contient devient écumeuse, et sort facilement du vase. C'est pourquoi il faut ménager le feu avec beaucoup de prudence, et n'augmenter la chaleur que quand la masse saline commence à devenir solide. Comme il se dégage du gaz oxigène dans cette opération, on doit se servir d'un récipient tubulé, muni d'un tube recourbé, comme l'indique la pl. IV, fig. 1. On fait passer les vapeurs qui sortent du récipient dans un flacon contenant de l'eau, où elles se condensent et rendent l'eau acide.

Pour éviter, autant que possible, cette décomposition de l'acide nitrique, et cependant obtenir un acide nitrique extrêmement concentré, on prend, en le préparant, deux fois autant d'acide sulfurique qu'il en faut pour décomposer le salpêtre, c'est-à-dire 97 parties sur 100 de sel. Cette quantité contient plus d'eau que l'acide nitrique n'en a besoin; mais l'acide sulfurique forme, avec la potasse du salpêtre, un bisulfate qui, lorsqu'on ne pousse pas trop la chaleur, retient l'eau excédante

Digitized by Google

en combinaison. Comme ce qui reste dans la cornue est liquide à cette température, l'acide est facile à dégager complètement, et lorsqu'il n'en passe plus à la distillation, on laisse refroidir les vaisseaux.

L'acide obtenu ainsi n'est jamais incolore, mais tire un peu sur le jaune, à cause d'une petite quantité d'acide nitreux qui s'est formée. Sa pesanteur spécifique est de 1,5033, d'après Phillips. Celui qu'on obtient par la méthode que j'ai décrite la première, est d'un rouge foncé, et il a une pesanteur spécifique de 1,55. Si l'on fait bouillir cet acide rouge dans une cornue, l'acide nitreux distille, et au bout de quelque temps il ne reste plus dans la cornue que de l'acide nitrique aqueux et blanc. Mais, pour l'avoir parfaitement incolore, il faut enlever le récipient pendant la durée même de l'ébullition, sans quoi l'acide de la cornue attire beaucoup d'acide nitreux en se refroidissant.

L'acide nitrique aqueux incolore contient 19,84 pour cent d'eau, ce qui est une fois et demie autant qu'il en faudrait pour que la quantité d'eau contenue dans l'acide nitrique fût proportionnelle à celle d'autres acides aqueux. Quand on l'expose pendant quelque temps à la lumière du jour, il ne tarde pas à se colorer en jaune ou en rouge, en dégageant du gaz oxigène. Si on le met au soleil, une heure suffit pour que ce changement s'opère d'une manière bien sensible. A — 40 degrés, il se congèle. Si l'on y ajoute un peu d'eau, il se gèle dès — 20 degrés. Mis en contact avec l'air, il répand une fumée due à ce que l'acide qui se vaporise se condense avec l'humidité atmosphérique. Il entre en ébullition à une température moindre que celle qu'exige l'eau. Suivant Dalton, l'acide rouge bout à + 80 degrés. Quand on étend l'acide nitrique d'eau, son point d'ébullition s'élève jusqu'à ce qu'il acquière une pesanteur spécifique de 1,42, et alors il bout à + 120 degrés. Si l'on y ajoute encore de l'eau, le point d'ébullition s'abaisse. On peut donc concentrer un acide étendu, parce qu'il ne laisse dégager presque que de l'eau jusqu'à ce que

son point d'ébullition soit arrivé à + 120 degrés; alors il passe sans changement. On peut aussi, en opérant sur un acide dont la pesanteur spécifique soit entre 1,5 et 1,42, distiller d'abord l'acide aqueux concentre, et ensuite passe l'acide plus étendu de 1,42. Ce degré de dilution contient une combinaison déterminée entre l'acide et l'eau, résultant de 60 parties du premier sur 40 de l'autre, et dans laquelle l'oxigène de l'acide est à celui de l'eau :: 5 : 4. Dans l'acide aqueux concentré, cette proportion est :: 5 : 1 $\frac{1}{2}$, ou :: 10 : 3.

Si l'on n'a pas besoin d'acide nitrique parfaitement concentré, le mieux qu'on ait à faire est d'étendre l'acide sulfurique de parties égales d'eau avant la distillation. On obtient alors un acide incolore, et c'est seulement vers la fin de l'opération qu'on aperçoit des traces de décomposition de l'acide, indiquée par un dégagement de vapeurs rutilantes et d'oxigène.

On trouve dans le commerce une sorte d'acide nitrique étendu, qui porte le nom d'*eau-forte*, et qui n'a point de couleur. On tire cet acide du salpêtre, mêlé avec du vitriol de fer calciné, sels qui échangent leurs élémens; la potasse du salpêtre se combine avec l'acide sulfurique du vitriol, d'où résulte du sulfate potassique; et l'acide nitrique avec l'oxide ferrique, ce qui produit du nitrate ferrique, dont on peut aisément séparer l'acide à l'aide d'une température élevée. La distillation s'exécute dans de grandes cornues en fonte, tapissées en dedans d'une croûte épaisse d'oxide rouge de fer, afin que l'acide ne les dissolve point. On reçoit l'acide nitrique dans de grands vaisseaux de verre contenant de l'eau. La chaleur décompose une grande partie de l'acide, ce qui fait que l'intérieur du vase devient rutilant; mais le gaz se dissout ensuite dans l'eau, et absorbe la plus grande partie du gaz oxigène qui s'était dégagé. L'acide obtenu est rouge et assez concentré; mais on l'étend d'eau avant de le livrer au commerce. Sa pesanteur spécifique doit être de 1,22 à 1,23.

Ure a dressé la table suivante, indiquant la quantité

d'acide anhydre que contient l'acide nitrique ordinaire de diverses pesanteurs spécifiques.

PESANTEUR spécifique.	QUANTITÉ d'acide pour cent.	PESANTEUR spécifique.	QUANTITÉ d'acide pour cent.	PESANTEUR spécifique.	QUANTITÉ d'acide pour cent.
1,5000	79,700	1,3783	52,602	1,1833	25,504
1,4980	78,903	1,3732	51,805	1,1770	24,707
1,4960	78,106	1,3681	51,068	1,1709	23,910
1,4940	77,309	1,3630	50,211	1,1648	23,113
1,4910	76,512	1,3579	49,414	1,1587	22,316
1,4880	75,715	1,3529	48,618	1,1526	21,519
1,4850	74,918	1,3477	47,820	1,1465	20,722
1,4820	74,121	1,3427	47,023	1,1403	19,925
1,4790	73,324	1,3376	46,226	1,1345	19,128
1,4760	72,527	1,3323	45,429	1,1286	18,331
1,4730	71,730	1 3270	44,632	1,1227	17,534
1,4700	70,933	1,3216	43,835	1,1168	16,737
1,4670	70,836	1,3163	43,038	1,1109	15,940
1,4640	69,339	1,3110	42,241	1,1051	15,143
1,4600	68,542	1,3056	41,444	1 0993	14,346
1,4570	67,745	1,3001	40,647	1,0935	13,549
1,4530	66,948	1,2947	39,850	1,0878	12,752
1,4500	66,155	1,2887	39,053	1,0821	11,955
1,4460	65,354	1,2826	38,256	1,0764	11,158
1,4424	64,557	1,2765	37,459	1,0708	10,361
1,4385	63,760	1,2705	36,662	1,0651	9,564
1,4346	62,963	1,2644	35,865	1,0595	8,767
1,4306	62,166	1,2583	35,068	1,0540	7,970
1,4269	61,369	1,2523	34,271	1,0485	7,173
1,4228	60,572	1,2462	33,474	1,0430	6,376
1,4189	59,775	1,2402	32,677	1,0375	5,579
1,4147	58,978	1,2341	31,880	1,0320	4,782
1,4107	58,181	1,2277	31,083	1,0267	3,985
1,4065	57,384	1,2212	30,286	1,0212	3,188
1,4023	56,587	1,2148	29,489	1,0159	2,391
1,3978	55,790	1,2084	28,692	1,0106	1,594
1,3945	54,993	1,2019	27,895	1,0053	0,797
1,3882	54,196	1,1958	27,098		
1,3833	53,399	1,1895	26,301		

Si l'on se sert, pour préparer l'acide nitrique, d'un salpêtre qui, avant d'être soumis à la distillation, n'ait point été débarrassé soigneusement du sel marin, ce qui serait toujours la manière la plus économique d'avoir de

l'acide nitrique pur, celui qui résulte de l'opération contient de l'acide hydrochlorique. Pour l'en purger, on le mêle avec une dissolution concentrée d'argent dans l'acide nitrique. L'argent se combine avec le chlore de l'acide hydrochlorique, d'où résulte un corps insoluble, qui se précipite. Lorsque la liqueur s'est éclaircie, on la decante, et on la distille de nouveau, pour la débarrasser du nitrate argentique qu'on a été obligé d'y mettre en excès.

L'acide nitrique est composé de 26,15 parties de nitrogène et 73,85 d'oxigène, c'est-à-dire que 100 parties de nitrogène y sont combinées avec 282,409 d'oxigène; ce qui fait 2 volumes de gaz nitrogène pour 5 volumes de gaz oxigène. Sa capacité de saturation est d'un cinquième de la quantité d'oxigène qu'il contient, ou de 14,77.

La plupart des corps combustibles le décomposent; mais le charbon et le soufre n'exercent cette action sur lui qu'à une température élevée. Le phosphore et presque tous les métaux, principalement la limaille de zinc, de fer, d'étain, de cuivre et de plusieurs autres, le décomposent d'une manière très-rapide, même avec dégagement de lumière quand il est concentré, mais plus lentement lorsqu'il est étendu. Il attaque également les matières organiques, qu'il soit concentré ou non. Dans ce dernier cas, il les convertit en grande partie en acide carbonique et en eau. Il échauffe plusieurs d'entre elles assez pour qu'elles prennent feu. Par exemple, lorsqu'on mêle ensemble un gros et demi d'huile de santal et une demi-once d'acide nitrique fumant, il se manifeste une fumée rouge et épaisse, au milieu d'une vive effervescence, et la masse prend feu, en répandant une grande et belle flamme. Une demi-once d'huile de térébenthine mêlée avec deux gros d'acide sulfurique concentré, et ensuite avec une demi-once d'acide nitrique concentré, s'enflamme également. Si l'on jette un charbon en ignition sur de l'acide nitrique très-concentré, il continue à brûler avec beaucoup de violence, et dégagement de vapeurs rutilantes. L'acide nitrique étendu convertit la plupart des matières végétales et animales en acides oxa-

lique, malique et carbonique, quelquefois aussi en une sorte de graisse et en acide hydrocyanique. Presque toutes les substances animales sont teintes en jaune par lui. On se sert de cette propriété pour imprimer des figures jaunes sur des étoffes de laine colorée; car l'acide nitrique détruit la couleur de l'étoffe, et la remplace par une teinte jaune.

On emploie aussi l'acide nitrique, en fumigations, dans les maladies contagieuses, surtout auprès des malades qui ne peuvent supporter le chlore. A cet effet, on se sert de nitre pulvérisé et d'acide sulfurique concentré, qu'on fait chauffer doucement ensemble dans une tasse. L'acide nitrique a encore des usages très-multipliés, non-seulement en chimie, où il est le dissolvant par excellence des métaux, mais aussi dans les arts et les manufactures.

2. *De l'acide nitreux.*

La fumée rouge qui se forme pendant la préparation de l'acide nitrique, est un acide particulier, contenant moins d'oxigène, qu'on appelle *acide nitreux*. Cet acide a beaucoup d'affinité pour l'acide nitrique, avec lequel il se combine en grande quantité, donnant lieu ainsi à l'acide rouge et fumant, qui porte le nom d'*acidum nitrosonitricum* dans la pharmacopée suédoise. On ne peut l'obtenir à l'état d'isolement qu'en mêlant du gaz oxide nitrique avec un quart de son volume de gaz oxigène, et soumettant le mélange à un grand froid, sous l'influence duquel il se condense, d'après les expériences de Dulong, en un liquide vert foncé et très-volatil. Si l'on opère le mélange sur le mercure et à la température ordinaire de l'atmosphère, il se maintient sous la forme d'un gaz rouge jaunâtre foncé. Mis en contact avec l'air, il s'évapore rapidement, et produit un gaz rouge. Une fois qu'il est mêlé avec un autre gaz, il faut un degré de froid très-considérable pour le condenser de nouveau.

Lorsqu'on mêle cet acide avec de l'eau, il se décompose en partie, du gaz oxide nitrique se dégage, au milieu d'une vive effervescence, et il se forme une combinaison

d'acide nitrique, d'acide nitreux et d'eau. La même décomposition a lieu quand on essaie de le combiner avec des alcalis ou des terres. En général, il se décompose plus facilement que l'acide nitrique. De là vient qu'un acide nitrique qui contient de l'acide nitreux, a plus de pouvoir pour oxider certains autres corps que n'en a l'acide nitrique pur.

Quoique l'acide nitreux ne soit pas susceptible de se combiner immédiatement avec les alcalis et les terres, cependant on peut obtenir des combinaisons de ce genre par des voies indirectes. Ainsi, en faisant rougir doucement du nitrate potassique ou barytique, il se dégage de l'oxigène, et il reste un nitrite soluble dans l'eau. Cependant la meilleure manière de procéder consiste à dissoudre du nitrate plombique dans de l'eau, et à le faire bouillir avec du plomb métallique; d'où résulte du sousnitrite de plomb, qu'on peut ensuite décomposer par un sursulfate, de manière que l'acide sulfurique se combine avec l'oxide plombique, et l'acide nitreux avec la base du sulfate.

L'acide nitreux est composé de 37,11 parties de nitrogène, et 62,89 d'oxigène, c'est-à-dire que 100 parties de nitrogène s'y trouvent combinées avec 169,469 d'oxigène; ce qui fait deux volumes du premier pour trois du second. Sa capacité de saturation est de 20,96, ou du tiers de la quantité d'oxigène qu'il contient.

Il agit, de même que l'acide nitrique, sur les corps organisés, et jaunit les matières animales plus encore que ne fait celui-ci.

Il se combine avec quelques acides, par exemple, avec les acides sulfurique, nitrique, iodique.

On obtient la première de ces combinaisons en faisant passer ensemble quatre mesures de gaz oxide nitrique et une d'oxigène dans de l'acide sulfurique concentré : l'acide nitreux est retenu par l'acide sulfurique, et l'on obtient une masse cristalline, composée d'acide sulfurique aqueux et d'acide nitreux. Ce composé entre en fusion à une douce chaleur, mais repasse à l'état solide

Digitized by Google

par le refroidissement. Étant fondu, il a, d'après Henry, une pesanteur spécifique de 1,831. Quand on le chauffe à plus de + 133 degrés, il se décompose, en dégageant du gaz oxide nitrique, et laissant une combinaison d'acides sulfurique et nitrique, de laquelle on ne peut pas séparer ce dernier par la distillation, probablement à cause du manque d'eau, sans laquelle il ne saurait subsister. Si l'on mêle le double acide cristallisé avec de l'eau, il se développe du gaz oxide nitrique; et si l'on ajoute peu à peu une plus grande quantité d'eau, on voit paraître le jeu de couleur ordinaire à l'acide nitrique rouge fumant, et dont je parlerai plus loin.

Il est vraisemblable que cette combinaison ne peut point subsister sans eau; car lorsqu'on mêle du gaz acide sulfureux et du gaz oxide nitrique avec du gaz oxigène, il se produit bien des vapeurs rouges, mais le double acide cristallisé ne se forme que quand on ajoute un peu d'eau, après l'addition de laquelle il cristallise sur la paroi interne du verre, comme la glace sur les vitres d'une fenêtre. On voit d'après cela que, tant que les gaz étaient anhydres, ils n'exerçaient point d'action les uns sur les autres, ainsi qu'ils auraient dû le faire si de l'eau n'avait pas été nécessaire pour qu'ils pussent se combiner ensemble.

D'après une analyse de Henry, cette combinaison contient 68,8 pour cent d'acide sulfurique anhydre. Comme l'acide s'y trouve à l'état aqueux, il suit de là que, si, du résidu 31,6, on soustrait 15,3 pour l'eau, il reste 16,3 pour l'acide nitreux; c'est-à-dire que l'acide sulfurique y contient quatre fois autant d'oxigène que l'acide nitreux. Si l'on se représente cette combinaison comme un composé de sulfate hydrique et de sulfate nitreux, et l'acide sulfurique comme y étant réparti également entre l'eau et l'acide nitreux, il s'ensuit qu'elle contient précisément la combinaison d'acide sulfurique et d'eau qui a le plus de disposition à cristalliser.

La combinaison de l'acide nitreux avec l'acide nitrique est contenue dans l'acide nitrique rutilant et fumant.

On peut l'en séparer assez pure en distillant un acide de couleur très-foncée au bain-marie, refroidissant beaucoup le récipient, et ne continuant pas la distillation jusqu'à ce que l'acide qui reste dans la cornue devienne incolore. L'acide qui passe est d'un rouge foncé, et l'air du récipient mêlé de vapeurs rutilantes si foncées, qu'à une température de + 18 degrés il est absolument opaque.

On peut aussi obtenir cette combinaison en décomposant du nitrate plombique sec, dans une cornue, par la chaleur rouge, et dirigeant les substances gazeuses qui se dégagent dans un petit récipient, dont on abaisse la température jusqu'à — 20 degrés. On peut encore, en mêlant deux volumes de gaz oxide nitrique avec un volume de gaz oxigène, et faisant passer lentement le mélange à travers un tube de verre refroidi jusqu'à — 20 degrés, se procurer cette combinaison condensée. Mais il est nécessaire, dans ces expériences de condensation, que le melange ne contienne point de gaz étrangers, parce qu'autrement l'acide volatil s'échappe avec ceux-ci.

L'acide liquide condensé est rouge à la température ordinaire de l'air. A une température plus basse, sa couleur devient d'un jaune orangé; à — 10 degrés, il est jaune, et à — 20, plus clair encore ou même incolore. Sa pesanteur spécifique est de 1,451. Il bout à + 28 degrés, et à — 40 degrés il se prend en une masse blanche.

L'acide nitrique le dissout en grande quantité, mais seulement en proportion fixe. Ce qui excède cette quantité se sépare, d'après les expériences de Mitscherlich, de l'acide nitrique rouge, et se rend à la surface, comme de l'huile dans l'eau.

Ce double acide se décompose en partie quand on y ajoute de l'eau. De l'oxide nitrique se dégage, sous forme gazeuse, et de là résulte que la quantité proportionnelle d'acide nitrique augmente à mesure que celle de l'acide nitreux diminue. Cependant ce dernier n'est pas décomposé en entier, de manière que l'acide nitrique étendu

Digitized by Google

ordinaire, qu'on débite dans le commerce sous le nom d'eau-forte, en contient encore une quantité considérable, à laquelle il est redevable de son odeur particulière. On peut reconnaître sa présence en mettant l'acide en digestion sur de l'oxide plombique (litharge) jusqu'à parfaite saturation; la dissolution devient jaune quand elle contient du nitrite plombique.

Au reste, ce double acide a la propriété de changer de couleur quand on l'étend d'eau; de sorte qu'à mesure qu'on y verse de ce liquide, il passe du rouge au jaune, de celui-ci au vert, puis au bleu, et devient enfin incolore. A chaque nouvelle addition d'eau, il se dégage du gaz oxide nitrique, jusqu'à ce que la liqueur soit entièrement décolorée. Cependant, on peut mêler une petite quantité d'eau avec le double acide anhydre, sans qu'il se fasse aucun dégagement de gaz.

Les opinions sont partagées sur la composition de cette combinaison. La plupart des chimistes la considèrent comme un degré particulier d'oxidation du nitrogène. Comme elle résulte de deux volumes de gaz oxide nitrique et d'un volume de gaz oxigène, et que le premier contient la moitié de son volume de gaz oxigène, il suit de là que la combinaison dont il s'agit est composée d'un volume de gaz nitrogène et de deux volumes de gaz oxigène. Elle tient donc le milieu entre l'acide nitreux et l'acide nitrique. Ces chimistes l'appellent *acide nitreux*, et donnent à l'acide que j'ai décrit sous ce nom celui d'*acide hyponitreux* ou même d'*acide pernitreux*. Si je n'ai point adopté leur manière de voir, c'est qu'à juger d'après ce qu'on sait jusqu'à présent, l'acide en question ne peut se combiner avec aucune base, ni directement, ni d'une manière indirecte; que, par conséquent, il ne donne point de sels, et que les bases salifiables le décomposent toujours en acide nitrique, acide nitreux et gaz oxide nitrique. Ce n'est donc point un acide à part ou distinct, et il ne doit point être admis comme tel dans la nomenclature. Quand il s'agit du phosphore, de l'arsenic, du chlore, nous nommons acides phosphoreux, arsénieux, chloreux, ceux qui con-

tiennent trois volumes d'oxigène pour deux de radical: on doit agir de même à l'égard du nitrogène, si l'on veut être conséquent.

Il est évident que le liquide qui vient d'être décrit comme une combinaison d'acide nitrique et d'acide nitreux, contient ces acides dans une proportion telle, que tous deux y renferment la même quantité de nitrogène, et que l'oxigène de l'acide nitreux est à celui de l'acide nitrique :: 3 : 5. D'un autre côté, il n'est pas moins évident que ce liquide peut être considéré comme un nitrate d'oxide nitrique, dans lequel l'acide contient deux fois autant de nitrogène et cinq fois autant d'oxigène que l'oxide nitrique. On pourrait alléguer, en faveur de cette hypothèse, que cette combinaison est produite par l'oxide nitrique et l'acide nitrique, comme nous le verrons, et qu'elle est la plupart du temps réduite en ces deux corps par l'eau et les bases salifiables. Il est impossible de dire quelle est précisément l'hypothèse la plus exacte. Je vais donc indiquer la composition de cent parties de cette combinaison, sous chacun des trois points de vue.

nitrogène.	oxigène.	acide nitrique.	acide nitreux.	acide nitrique.	oxide nitrique.
30,33.	69,67.	57,66.	41,34.	78,21.	21,78.

3. *Du gaz oxide nitrique.*

L'on obtient du *gaz oxide nitrique (gaz nitreux, deutoxide d'azote)*, dans la plupart des cas où il y a de l'acide nitrique décomposé par des métaux, ou par d'autres corps combustibles. Cependant ce gaz est rarement pur; très-souvent il est mélangé avec du gaz nitrogène, du gaz acide carbonique et du gaz oxide nitreux.

Le procédé par lequel on l'obtient le plus pur consiste à dissoudre du cuivre ou du mercure dans de l'eau-forte ordinaire, avec le secours de la chaleur. On opère la dissolution dans une petite cornue, qu'on emplit autant que possible, sans que la masse puisse s'en échapper pendant l'ébullition, et l'on ne commence à recueil-

Digitized by Google

lir le gaz que quand il n'y a plus d'air atmosphérique dans l'appareil, ce qui arrive lorsque l'intérieur de la cornue n'est plus coloré en rouge. Il faut le recueillir sur de l'eau qui ait été bouillie, afin que le nitrogène de l'air contenu dans ce liquide n'altère point sa pureté.

Ce gaz est incolore. Il n'agit point sur les couleurs bleues végétales, mais teint en jaune plusieurs matières animales. Il tue les animaux vivans, et éteint le feu. Sa pesanteur spécifique est de 1,03,2. L'eau en absorbe, d'après Henry, depuis un dix-huitième jusqu'à un vingtième de son volume, quand elle est purgée d'air; mais lorsqu'elle contient de l'air atmosphérique, elle en dissout jusqu'à 0,118 de son volume. Il se combine chimiquement avec les huiles grasses et volatiles, et en augmente la consistance.

Sa propriété la plus saillante consiste en ce qu'il produit, avec l'oxigène ou l'air atmosphérique, un gaz rouge, qui est de l'acide nitreux gazéiforme. 100 mesures de gaz oxide nitrique en absorbent 25 d'oxigène pour se convertir en acide nitreux, 50 pour produire le double acide nitreux et nitrique, et 75 pour donner naissance à de l'acide nitrique. Pendant quelque temps, on a profité de cette propriété pour faire servir ce gaz à des expériences eudiométriques; mais on a fini par s'apercevoir qu'il fournissait des résultats inexacts, parce qu'il absorbait des quantités d'oxigène différentes en raison de la différence des mélanges.

Quand on mêle du gaz oxide nitrique avec du gaz sulfide hydrique ou du gaz phosphure trihydrique, ceux-ci sont décomposés en partie : il se dépose du soufre ou du phosphore, et le gaz se convertit en gaz oxide nitreux. A une température élevée, par exemple, lorsqu'on le fait passer à travers un tube de verre rouge, ce gaz n'éprouve aucun changement. Mais si l'on introduit des corps combustibles dans le tube, il se décompose, et se convertit en gaz nitrogène. La décharge électrique le transforme en gaz nitrogène et acide nitrique. Quand on le mêle avec du gaz hydrogène, et qu'on expose le

mélange à l'action du platine en éponge, fraîchement calciné, il se convertit peu à peu en eau et en ammoniaque; ce qui tient à ce que l'hydrogène, qui se combine avec les deux élémens du gaz, produit de l'eau avec l'un et de l'ammoniaque avec l'autre. Mêlé avec du gaz hydrogène, et enflammé, il brûle avec une flamme verte. Mêlé avec du sulfide carbonique gazeux, il donne une grande et belle flamme brillante et verdâtre, qui approche de celle du zinc pour l'éclat. Un mélange de quatre parties d'ammoniaque gazeuse et de cinq parties de gaz oxide nitrique, peut être enflammé par l'étincelle électrique, et brûle avec détonnation. Du phosphore enflammé et du charbon bien rouge, qu'on introduit dans du gaz oxide nitrique, y brûlent avec le même éclat que dans le gaz oxigène : au contraire, le soufre allumé s'y éteint. Le pyrophore (composé de soufre, de potassium, de charbon et d'alumine, qui est susceptible de s'enflammer spontanément) s'enflamme dans ce gaz, et y brûle avec une belle flamme éclatante.

Le gaz oxide nitrique est absorbé par l'acide nitrique concentré, qu'il colore en vert ou en rouge, suivant la quantité de ce dernier. D'après Priestley, 100 parties d'acide nitrique de 1,4 densité peuvent absorber 90 parties en poids de gaz oxide nitrique. Si l'on fait passer du gaz oxigène à travers cet acide rouge, il se décolore peu à peu, en se combinant avec l'oxigène. Le gaz oxide nitrique se combine très-facilement et en grande abondance avec une dissolution de sulfate ou de chlorure ferreux ; le liquide qui en résulte est presque noir et opaque. Ce gaz est absorbé aussi par les dissolutions des sels stanneux. On peut le chasser par l'ébullition; mais alors il subit une décomposition partielle, dégage du gaz nitrogène, et colore les sels de fer en rouge, c'est-à-dire convertit une partie de leur oxide ferreux en oxide ferrique. Cette dissolution absorbe l'oxigène de l'air, d'où résulte de l'acide nitrique, et la liqueur devient rouge, en même temps qu'elle devient transparente. On s'en est servi également pour des expériences

Digitized by Google

eudiométriques; mais elle donne une proportion trop considérable de nitrogène dans l'air, parce que le gaz oxide nitrique se décompose peu à peu.

Lorsqu'on fait rougir du nitre dans un creuset d'argent, il se dégage du gaz oxigène et se forme du nitrite potassique. Mais si l'on prolonge davantage la calcination, l'acide nitreux lui-même se décompose, et il finit par rester une masse saline, soluble dans l'eau, de saveur âcre et brûlante, qui est une combinaison d'oxide nitrique avec la potasse, et de laquelle on peut dégager le premier de ces deux corps par le moyen des acides. J'en parlerai plus au long à l'article des sels de potassium.

Le gaz oxide nitrique peut aussi entrer en combinaison avec d'autres bases, et alors il joue le rôle d'un oxide électronégatif, c'est-à-dire d'un acide. Seulement on ne parvient point à produire ces combinaisons d'une manière directe.

Cet oxide est composé de 46,95 parties de nitrogène et 53,05 d'oxigène, c'est-à-dire de 100 parties du premier et 112,992 du second; ce qui fait, de l'un et de l'autre, des volumes égaux, qui se sont combinés sans condensation. Le gaz contient, par conséquent, un demi-volume de chacun. Sa capacité de saturation est de 26,52, c'est-à-dire égale à la moitié de l'oxigène qu'il contient.

4. *Du gaz oxide nitreux.*

Lorsqu'on soustrait au gaz oxide nitrique une partie de son oxigène, il se convertit en un autre gaz, qui est l'*oxide nitreux* (*gaz oxide nitreux*, *protoxide d'azote*), et qui diffère très-essentiellement du gaz oxide nitrique. On l'obtient en renfermant ce dernier sur une dissolution de sulfite potassique, ou sur un mélange de soufre, de limaille de fer et d'eau, ou enfin sur de la limaille de fer humide : le gaz oxide nitrique abandonne une partie de son oxigène à ces corps, et perd la moitié de son volume.

On peut aussi obtenir du gaz oxide nitreux, soit en

dissolvant du fer ou du zinc dans de l'acide nitrique très-étendu, soit en transformant lentement l'alcool en éther par l'acide nitrique, soit enfin en mêlant du gaz oxide nitrique avec du gaz phosphure trihydrique, ou le faisant passer sur du fer ou du nitre rougis au feu. Mais le meilleur procédé consiste à le préparer avec le nitrate ammonique; ce sel, dont je parlerai dans la suite, doit être préparé pour cela avec de l'acide nitrique exempt d'acide hydrochlorique; et lorsqu'on se sert d'eau-forte ordinaire, il faut commencer par y verser du nitrate argentique, jusqu'à ce qu'on ne voie plus paraître de précipité, ou que l'acide hydrochlorique soit décomposé par l'oxide argentique, et séparé à l'état de chlorure argentique; on décompose ensuite le nitrate argentique en excès par du carbonate ammonique, on filtre la liqueur, et on l'évapore pour la faire cristalliser. Le sel est introduit dans une cornue garnie d'un tube propre à conduire les gaz (fig. 1, pl. III), et qu'on chauffe à la flamme d'une lampe ou sur quelques charbons. Il commence par se fondre, puis il entre en ébullition, et le gaz se dégage en grande quantité. S'il paraît des vapeurs blanches dans la cornue, la chaleur est trop forte, et une partie du sel se sublime. Dans cette décomposition, l'hydrogène de l'ammoniaque se combine avec l'oxigène de l'acide nitrique, pour produire de l'eau, et son nitrogène avec le gaz oxide nitrique (qui se formerait sans cela par la décomposition de l'acide), pour donner naissance à de l'oxide nitreux. On reçoit ce gaz sur une dissolution saturée de sel commun dans l'eau. Lorsqu'on prend pour cela de l'eau pure, elle absorbe une partie du gaz, ce qui fait éprouver beaucoup de perte. Quand on prépare le gaz avec du sel impur, contenant de l'acide hydrochlorique, il se produit d'abord une certaine quantité de chlore, qui se mêle avec le gaz, et dont on ne peut pas le débarrasser en le secouant avec de l'eau, parce que tous deux sont à peu près également solubles dans ce liquide. Il faut donc, dans ce cas, le laver avec une solution de potasse caustique ou avec de l'eau de

Digitized by Google

chaux. Un autre genre d'impureté du gaz peut provenir de ce qu'en le préparant avec du nitrate ammonique, on pousse trop le feu : il se dégage alors une certaine quantité d'ammoniaque non décomposée, et l'acide nitrique n'est réduit qu'en gaz oxide nitrique, qui se mêle avec l'oxide nitreux, mais qu'on peut enlever presque entièrement par le moyen d'une dissolution de vitriol de fer.

Le gaz oxide nitreux a été découvert, en 1776, par Priestley. Davy découvrit, en 1800, son action sur la respiration, et reconnut les propriétés qui le rendent si remarquable. Enfin, Faraday constata, en 1823, qu'on peut le condenser et le réduire à l'état liquide par une forte compression. On procède à cet effet de la même manière que pour la condensation du gaz cyanogène, avec la différence qu'on introduit du nitrate ammonique dans le tube, et qu'il est nécessaire d'employer un tube beaucoup plus fort. On chauffe l'extrémité de ce tube dans laquelle est contenu le sel, tandis qu'on a soin de refroidir l'autre. La chaleur décompose le nitrate, et il se rassemble, dans la portion refroidie, deux liquides, dont l'inférieur est une dissolution concentrée d'oxide nitreux dans l'eau, et le supérieur l'oxide nitreux lui-même condensé. A la température de + 7 degrés, ce gaz exige une pression de cinquante atmosphères; de manière que les tubes dans lesquels on fait l'expérience sont fort sujets à se brise , et que celle-ci exige, par conséquent, beaucoup de précautions. Dans cet état, l'oxide nitreux est un liquide sans couleur et très-coulant, qui réfracte la lumière moins qu'aucun autre liquide connu. Il conserve encore sa liquidité à — 23 degrés. Lorsqu'on chauffe l'extrémité du tube qui le renferme jusqu'à + 10 degrés, en refroidissant l'autre jusqu'à — 18 degrés, il entre en ébullition, et se distille dans l'extrémité froide. Si l'on casse le tube, il se convertit en gaz avec explosion.

A l'état gazeux, l'oxide nitreux est sans couleur et sans odeur. Il est plus pesant que l'air atmosphérique, à la pe-

santeur spécifique duquel la sienne est :: 1,527 : 1,000. L'eau le dissout, et en absorbe les trois quarts de son volume; elle acquiert ainsi une faible saveur douceâtre, et une légère odeur, qui n'est pas désagréable. L'alcool en absorbe un peu plus d'une fois et demie son volume.

Il n'éprouve aucune altération de la part du gaz oxide nitrique, et n'est point dissous, comme lui, par les sels d'oxide ferreux. Mêlé avec du gaz hydrogène, et enflammé, il brûle avec une forte détonnation. Si l'on mêle du gaz oxide nitreux pur avec du gaz phosphure trihydrique, il ne subit aucun changement; mais si l'on ouvre le flacon contenant le mélange, celui-ci prend feu et brûle en détonant. Ce phenomène tient à ce que le gaz phosphure trihydrique ne peut pas s'enflammer de lui-même dans le gaz oxide nitreux, mais que quand le mélange entre en contact avec l'air, il s'enflamme à l'orifice du flacon, et brûle ensuite instantanément dans le vase, aux dépens de l'oxide nitreux. L'expérience est belle et facile à faire, sans qu'on ait à craindre que le vase se brise, surtout lorsqu'on opère sur un flacon dont la capacité n'excède pas deux à trois pouces cubes.

Une allumette enflammée, qu'on plonge dans ce gaz, y brûle avec les mêmes phénomènes que dans le gaz oxigène, et une allumette qui n'est qu'en ignition s'y enflamme avec violence. Du soufre allumé, qui brûle avec une flamme faible, s'y éteint tout-à-fait; celui qui brûle avec une flamme vive, ou qui est épars à la surface d'un petit morceau de bois dont l'inflammation a lieu en même temps que la sienne, continue à brûler, non pas avec une flamme d'un bleu clair, comme dans le gaz oxigène, mais avec une flamme d'un rouge jaunâtre, teinte en rose sur les bords. Du phosphore allumé qu'on y introduit brûle avec les mêmes phénomènes que dans le gaz oxigène; mais ce corps ne peut pas s'y allumer, même lorsqu'on l'y touche avec des corps chauffés au rouge, à moins que le gaz ne contienne de l'air atmosphérique; car alors le phosphore y prend feu avec une grande facilité. Le charbon et le fer y brûlent comme dans le gaz

Digitized by Google

oxigène. En général, cependant, les corps exigent, pour prendre feu dans ce gaz, un degré de chaleur supérieur à celui qui leur est nécessaire pour s'enflammer dans le gaz oxigène.

Les animaux et les hommes qui respirent ce gaz éprouvent une saveur douceâtre, particulière et agréable, qui semble remplir tous les poumons. Quand il est exempt d'air atmosphérique, et qu'avant de le respirer on a bien vidé les poumons d'air, on tombe dans une sorte d'ivresse agréable, qui dure une ou deux minutes, et qui disparaît sans laisser de suites fâcheuses. L'expérience se fait au moyen d'une bourse en baudruche, garnie d'un tube assez large, qu'on tient dans la bouche, et par lequel on inspire et expire successivement le gaz, après s'être fermé les narines. Le volume du gaz diminue rapidement dans cette opération, et, de trois à quatre pintes, il ne reste que quelques pouces cubes au bout d'une minute. L'ivresse peut aller jusqu'à la perte de connaissance, lorsqu'on prolonge beaucoup l'inspiration. Du reste, on n'a pas observé que le gaz exerçât d'influence fâcheuse sur la santé, et les inconvéniens que certains expérimentateurs ont éprouvés de sa part, tenaient à du chlore, qui s'y trouve mêlé lorsqu'on s'est servi d'un sel impur pour le préparer, ou à du gaz oxide nitrique, qui peut s'y trouver aussi, soit quand la chaleur a été trop forte pendant sa préparation, soit quand le sel contenait du nitrate argentique ou cuivrique. Dans tous les cas, il faut, avant de se livrer aux expériences inspiratoires, introduire une petite quantité de gaz dans le poumon, pour s'assurer s'il est exempt de chlore ou de gaz oxide nitrique, dont la présence se décèle sur-le-champ par un sentiment désagréable d'âpreté ou même de suffocation dans la trachée-artère. En général, on doit poser en principe qu'il ne faut pas respirer un gaz qui n'est point pur dès l'origine, attendu que jamais on n'est certain de le purifier assez, par les lavages, pour qu'il soit possible de le respirer sans inconvénient. La propriété qu'il a de

causer l'ivresse lui a fait imposer le nom de *gaz hilariant*. Il est dissous par le sang, auquel il communique une couleur purpurine. Une petite quantité de ce gaz est décomposée dans la respiration. Un animal qu'on y tient renfermé meurt, par les effets prolongés de l'ivresse.

Il résulte des expériences de Davy que le gaz oxide nitreux peut se combiner avec les alcalis fixes, et produire ainsi des sels particuliers, qui ont une saveur particulière, âcre, brûlante, alcaline. Ces combinaisons ne peuvent être obtenues qu'en introduisant un mélange d'alcali caustique et de sulfite alcalin dans du gaz oxide nitrique; celui-ci abandonne son oxigène à l'acide sulfureux, et le gaz oxide nitreux, au moment même de sa production, se combine avec l'alcali libre. Mais la combinaison ne peut pas s'opérer d'une manière directe, et une dissolution alcaline caustique n'absorbe pas plus de ce gaz que l'eau pure. Ces combinaisons cristallisent, et sont décomposées par les plus faibles acides, même par l'acide carbonique de l'air, qui en dégagent l'oxide nitreux. Elles détonent faiblement avec les corps combustibles, et sont d'ailleurs peu connues. En faisant rougir le nitrate barytique, il se forme une combinaison de baryte et de gaz oxide nitreux, qu'on a pris pour du suroxide barytique, et qu'un feu plus fort peut décomposer.

L'oxide nitreux est composé de 63,9 parties de nitrogène et 36,1 d'oxigène, ou de 100 parties du premier et 56,494 du second; ce qui fait deux volumes de nitrogène et un d'oxigène, qui, au moment de la combinaison, se sont réduits de 3 à 2 par la condensation; de manière que le gaz contient la moitié de son volume de gaz oxigène, mais un volume égal au sien de gaz nitrogène. Sa capacité de saturation est égale à la quantité d'oxigène qu'il contient.

La composition des oxides de nitrogène a été reconnue par Gay-Lussac, et elle lui a servi à mettre en évidence la belle loi, découverte par lui, de la propor-

Digitized by Google

tion relative des volumes des corps simples gazéiformes dans les gaz composés. La manière la plus sûre de connaître la composition des deux acides consiste à décomposer leurs sels ammoniques par la distillation sèche. Le nitrate ammonique se convertit en gaz oxide nitreux et eau, et le nitrite ammonique en gaz nitrogène et eau, ce qui ne peut se concilier avec aucun autre mode de composition que celui dont j'ai parlé précédemment. En conséquence, le gaz nitrogène peut se combiner avec $\frac{1}{2}$, 1, 1 $\frac{1}{2}$ et 2 $\frac{1}{2}$ volumes de gaz oxigène; ou, si nous doublons les volumes, 2 volumes de gaz nitrogène se combinent avec 1, 2, 3 et 5 volumes de gaz oxigène. Le degré qui manque ici, celui de 2 volumes avec 4, existe dans la combinaison de l'acide nitrique avec l'acide nitreux.

III. DES ACIDES ET OXIDES DU PHOSPHORE.

1. *De l'acide phosphorique.*

L'acide phosphorique se rencontre en petite quantité dans la nature, et toujours combiné avec des bases. C'est dans les os des animaux qu'on le trouve le plus abondamment, à l'état de phosphate calcique.

Le phosphore peut brûler à deux températures différentes, et produire ainsi deux acides également différens. Quand on l'allume dans du gaz oxigène sec ou dans l'air atmosphérique, et qu'il brûle avec une flamme brillante, il répand une fumée épaisse, qu'on peut recueillir dans des vaisseaux clos. Cette fumée se dépose en flocons blancs et légers, qui, lorsqu'ils tombent dans l'eau, s'échauffent, et produisent un sifflement semblable à celui qu'occasionnerait un fer rouge plongé dans le liquide. Ces flocons sont de l'*acide phosphorique anhydre*. Mais, pour recueillir tout l'acide phosphorique produit par la combustion, il faut un appareil un peu compliqué, ce qui rend l'opération plus difficile. Toutefois, lorsqu'on s'inquiète peu d'une perte légère, et qu'on ne tient pas à l'absence totale

d'eau, on peut employer un procédé fort simple, qui consiste à mettre des morceaux de phosphore sec, du poids de quelques grains, dans une petite tasse de porcelaine placée sur un grand plat de même matière, à les enflammer, et à poser par-dessus une cloche dont la capacité soit de deux à trois cents pouces cubes. La combustion terminée, on trouve le plat couvert d'une masse lanugineuse d'acide phosphorique anhydre, dont on peut, si on le juge à propos, augmenter la quantité, en brûlant de nouveau du phosphore sous la cloche, après l'avoir soulevée, afin que l'air altéré qu'elle renferme fasse place à de l'air pur. Lorsqu'on verse de l'eau sur cet acide pour le transformer en acide aqueux, il ne se dissout pas de suite, mais nage dans le liquide sous la forme de flocons transparens, dont la quantité diminue peu à peu, et dont la dissolution est complète en moins d'une heure. Suivant H. Rose, on obtient de l'acide phosphorique anhydre, à l'état de fusion, et semblable à du verre limpide, en chauffant doucement dans une cornue de l'acide phosphoreux aqueux extrêmement concentré. L'eau se décompose, du gaz phosphure dihydrique se dégage, et de l'acide phosphorique se forme. Mais il ne faut pas laisser aller la chaleur jusqu'au point que le verre soit attaqué par l'acide.

Il y a plusieurs manières de se procurer l'acide phosphorique à l'état aqueux.

La meilleure et la plus facile consiste à faire bouillir doucement une partie de phosphore avec douze d'acide nitrique pur étendu (résultant, par exemple, d'un mélange de quatre parties d'acide fumant et huit d'eau). Le phosphore s'oxide aux dépens de l'acide, et il se dégage une grande quantité de gaz oxide nitrique. Le mieux est de procéder à cette opération dans une cornue garnie d'un récipient tubulé, afin de recueillir l'acide qui s'échappe en même temps que le gaz. Après que le phosphore a disparu, on continue la distillation jusqu'à ce qu'il ne passe plus d'acide nitrique. L'acide

Digitized by Google

phosphorique reste alors dans la cornue, sous la forme d'un liquide sirupeux et sans couleur. Il contient encore beaucoup d'eau, avec un peu d'acide nitrique, dont on peut le débarrasser en le faisant chauffer dans un creuset de platine. Traité ainsi, il entre en fusion, et devient coulant comme de l'huile; mais, par le refroidissement, il se prend en un corps transparent, qui est *de l'acide phosphorique aqueux*. L'acide phosphorique retient l'eau avec beaucoup de force. Après avoir été évaporé jusqu'à ce qu'il commence à rougir, opération durant laquelle il fume constamment chaque fois qu'on lève le couvercle du creuset, parce qu'il se volatilise en partie, il contient encore tant d'eau, qu'après s'être refroidi, il est mou et visqueux comme de la térébenthine. Si l'on continue de le faire rougir, il perd peu à peu de son eau, jusqu'à ce qu'enfin il forme, après le refroidissement, une masse semblable à du verre.

On peut extraire l'acide phosphorique des os et de l'urine.

La terre des os est aux quatre cinquièmes composée de phosphate calcique. On retire l'acide phosphorique de ce sel par le procédé suivant. On calcine les os à blanc, et on les traite par l'acide nitrique jusqu'à ce que celui-ci ne dissolve plus rien. Alors on filtre la liqueur, on l'étend d'eau, et on y verse une dissolution d'acétate ou de nitrate plombique, jusqu'à ce que le mélange ait acquis une saveur sucrée. Quand on se sert d'acétate plombique pour opérer la précipitation, le précipité contient quelquefois une petite quantité de phosphate calcique, qu'il est cependant très-facile de décomposer en ajoutant au mélange un léger excès d'acétate plombique, avec lequel on le laisse en digestion pendant quelques heures. L'acide phosphorique s'unit au plomb, et forme un sel insoluble dans l'eau, qui se précipite, tandis que la chaux reste combinée avec l'acide nitrique ou acétique. Le précipité obtenu est porté sur un filtre, bien lavé avec de l'eau bouillante, séché et calciné jusqu'au rouge, pour le débarrasser des matières combus-

Digitized by Google

tibles qui pourraient s'y trouver mêlées. On décompose ensuite le phosphate plombique en le faisant digérer dans de l'acide sulfurique étendu, qui s'empare de l'oxide, avec lequel il produit du sulfate plombique insoluble; tandis que l'acide phosphorique, mis en liberté, se dissout dans l'eau dont l'acide sulfurique était étendu. 100 parties de phosphate plombique calciné en exigent 33,25 d'acide sulfurique pesant 1,85, et étendu de douze à seize parties d'eau. L'acide obtenu est filtré et évaporé jusqu'à consistance de sirop; après quoi on le fait rougir dans un creuset de platine, pour le débarrasser de l'eau et de l'acide sulfurique mis en excès. Si l'on s'aperçoit qu'il contienne du plomb, on le fait traverser par un courant de gaz sulfide hydrique avant de l'évaporer; ou bien, lorsqu'il a pris la consistance sirupeuse, on le dissout dans l'alcool, ce qui précipite le sel de plomb.

Une autre manière de préparer cet acide, pour les besoins de la médecine, consiste à faire digérer une partie d'os calcinés dans les deux tiers de son poids d'acide sulfurique concentré, préalablement étendu de dix parties d'eau. On obtient ainsi du sulfate calcique, qui reste pour la plupart indissous, et une dissolution de surphosphate calcique, qu'on sépare de la matière non dissoute par la filtration. La liqueur est mêlée ensuite avec de l'ammoniaque caustique, qui précipite du sous-phosphate calcique, et se combine avec l'acide en excès, donnant naissance à du phosphate ammonique, qui reste en dissolution. On évapore ensuite la liqueur, on la filtre de temps en temps, pour la séparer du gypse qui se précipite, on dessèche le sel, et on lui fait subir la fusion ignée avec précaution dans un creuset de platine; l'ammoniaque se dégage, en boursoufflant la masse, et l'acide reste pur.

On peut extraire l'acide phosphorique de l'urine, en versant dans celle-ci de l'acétate plombique jusqu'à ce qu'il ne s'y fasse plus de précipité. Ce dernier, qui consiste en sulfate, chlorure et phosphate plombique, est lavé, calciné et décomposé par l'acide sulfurique.

Digitized by Google

On peut aussi décomposer le surphosphate calcique en le faisant évaporer jusqu'à consistance de sirop peu épais, et y versant ensuite de l'acide sulfurique étendu d'alcool, jusqu'à ce que la liqueur, qu'on laisse en digestion pendant quelque temps, contienne un léger excès de cet acide; alors on la jette sur un filtre, on exprime celui-ci; puis on retire l'alcool par la distillation dans une cornue garnie d'un récipient, et on évapore l'acide liquide dans un creuset de platine, jusqu'à ce que l'acide sulfurique qui a été mis en excès soit dissipé.

L'acide phosphorique aqueux est très-peu volatil. Cependant on ne peut pas le considérer comme fixe, puisque, quand on le chauffe jusqu'au rouge, avec le contact de l'air il se vaporise peu à peu. A l'état fondu, il ressemble à du verre. Lorsqu'il est pur, il se dissout peu à peu dans l'eau. La dissolution est souvent accompagnée d'un pétillement continuel de la partie non dissoute, provenant probablement de la rupture violente des morceaux vitrifiés. Si, au contraire, l'acide contient une petite quantité de chaux ou d'autres substances étrangères, ou il devient totalement insoluble dans l'eau après avoir été vitrifié, ou du moins il ne s'y dissout qu'avec beaucoup de lenteur. Cette dissolution a une saveur agréable et fort acide; et quand elle est très-concentrée, et qu'on l'abandonne à elle-même, on en obtient quelquefois, sous l'influence du froid, des cristaux qui sont des prismes rhomboïdaux presque rectangulaires, et terminés par des pyramides à quatre faces, ou des tables aplaties à six pans, qui tombent en déliquescence à l'air. L'acide phosphorique vitrifié attire aussi l'humidité atmosphérique avec lenteur. Les opinions sont partagées relativement à la quantité d'eau que cet acide fondu contient. Dulong y a trouvé 20 pour cent d'eau, tandis que H. Rose n'en a rencontré que 9,44. Ni l'une ni l'autre de ces données ne s'accorde avec la capacité de saturation de l'acide, et elles paraissent indiquer que l'eau diminue de plus en plus pendant l'évaporation de l'acide.

Digitized by Google

L'acide phosphorique acquiert, par l'action de la chaleur rouge, quelques propriétés qui se manifestent principalement en ce que sa dissolution dans l'eau, préparée depuis peu, précipite l'albumine, et précipite, d'une dissolution de nitrate argentique, un phosphate argentique neutre et blanc. Si l'acide est dissous depuis quelque temps, il ne précipite plus l'albumine, et produit dans le nitrate argentique un précipité jaune, qui est un soussel. Il n'est pas facile de concevoir en quoi ce changement consiste; car il a lieu aussi quand on fait rougir l'acide phosphorique en combinaison avec la soude, comme je le ferai voir en traitant du phosphate sodique. Il ne paraît pas dépendre de la présence d'une substance étrangère. L'acide qui ne précipite point l'albumine, donne lieu à ce phénomène si après avoir été évaporé, rougi et redissous, on le mêle de suite avec l'albumine, et il produit également alors un précipité blanc dans le sel d'argent.

L'acide phosphorique est un des plus forts qu'on connaisse. Par la voie humide, c'est-à-dire à l'état de dissolution, il cède le pas aux acides sulfurique, nitrique et hydrochlorique; mais, à une haute température : il les chasse de leurs combinaisons, parce qu'étant fixe, il peut agir continuellement par toute sa masse; tandis que les portions des autres acides qu'il déplace, se volatilisent sur-le-champ. Il ne se dissout pas seulement dans l'eau, mais encore dans l'alcool. Le charbon et les métaux le décomposent à une haute température.

Cet acide est composé de 43,96 parties de phosphore et 56,04 d'oxigène, ou de 100 du premier et 127,479 du second; ce qui fait, comme dans l'acide nitrique et l'acide hyposulfurique, deux volumes de phosphore gazeux pour cinq volumes de gaz oxigène. Sa capacité de saturation est de 22,42. Il diffère des autres acides en ce qu'il ne donne pas de sels neutres cristallisables avec les alcalis, et que les phosphates alcalins qui sont à l'état de cristaux contiennent toujours un excès, soit d'acide, soit de base. Dans le premier cas, l'acide contient

Digitized by Google

cinq fois, et dans le second, deux fois et demie autant d'oxigène que l'alcali : dernière proportion qui est celle qu'on rencontre ordinairement.

L'acide phosphorique est employé en médecine, à l'intérieur.

2. *De l'acide phosphoreux.*

Lorsqu'on expose du phosphore à l'air libre, à une chaleur qui ne dépasse pas + 20 degrés, il répand une lueur pâle et faible, et exhale une fumée blanche, d'odeur alliacée, qui attire l'humidité atmosphérique, se condense avec elle, et produit un acide liquide faible, désigné sous le nom d'*acide phosphoreux.*

On obtient cet acide à l'état anhydre en brûlant le phosphore dans l'air, de manière à ne permettre qu'un accès imparfait à l'oxigène. Le procédé pour y parvenir est fort simple. On prend un tube de verre long de dix pouces, et dont le diamètre intérieur soit d'un demi-pouce environ; on le fait fondre à l'une de ses extrémités, de sorte qu'il n'y reste plus qu'un trou de la grandeur d'une grosse épingle, et depuis un pouce jusqu'à un demi-pouce de distance de cette extrémité, on courbe le tube à angle obtus; ensuite on y introduit un petit morceau de phosphore, qu'on pousse auprès de la petite ouverture, et qu'on chauffe jusqu'à ce qu'il s'enflamme; il brûle alors avec une flamme verdâtre, peu éclatante, et l'acide phosphoreux qui se forme, entraîné, sous forme de fumée, par le faible courant d'air, se condense dans la portion ascendante du tube de verre, en une poudre blanche, qui n'a rien absolument de cristallin. Il faut de temps en temps chauffer de nouveau le phosphore en-dessous, mais avec précaution, pour qu'il ne se volatilise pas en partie, ce qui arrive très-facilement. Dans cet état, l'acide phosphoreux est volatil, et peut se sublimer d'un point à l'autre du tube. Mis en contact avec l'air, il s'enflamme par la chaleur que produit la condensation de l'eau, et se convertit en acide phosphorique. Il est très-soluble dans l'eau, et

quand il contient de l'acide phosphorique, celui-ci reste quelque temps encore, en flocons translucides, sans se dissoudre.

Pour obtenir l'*acide phosphoreux aqueux*, on mêle du chloride phosphoreux avec de l'eau. En effet, lorsqu'on verse une petite quantité d'eau sur ce corps, il se dégage de l'acide hydrochlorique, sous la forme de gaz, pendant que la masse s'échauffe. La manière la plus commode de conduire cette opération consiste, d'après Droquet, à renfermer le phosphore dans un vase cylindrique étroit, à le faire fondre dans de l'eau chaude, et à le faire ensuite traverser, au moyen d'un tube de verre qui y plonge, par un courant de gaz chlore. Le chlore s'unit au phosphore, avec dégagement de lumière, et le mélange s'échauffe beaucoup. Le gaz chlore est absorbé instantanément par le phosphore, et quand il a disparu assez de celui-ci pour que le chlore gazeux puisse entrer en contact avec la liqueur, il faut arrêter l'opération, parce que le chlore produit avec cette liqueur de l'acide phosphorique et de l'acide hydrochlorique. Dans cette opération, le phosphore se combine avec le chlore, et forme du chloride phosphoreux, que l'eau dissout et décompose de suite. Lorsque la liqueur est assez refroidie pour que le phosphore ne coule plus, on la décante, on en sépare l'acide hydrochlorique par la distillation, dans une cornue de verre, et l'acide phosphoreux reste sous la forme d'un liquide épais, lequel, évaporé lentement, donne des cristaux parallélipipédiques transparens, qui sont de l'acide phosphoreux aqueux avec de l'eau de cristallisation. Le mieux est d'achever l'évaporation sous le récipient de la machine pneumatique, dans lequel on a placé des morceaux d'hydrate potassique, pour absorber l'eau et l'acide hydrochlorique. A l'air libre, une partie de l'acide phosphoreux s'oxide toujours pendant l'évaporation. Lorsqu'on chauffe les cristaux de cet acide, ils se fondent dans leur eau de cristallisation, et commencent ensuite à se décomposer; l'acide phosphoreux se convertit en phosphore et en acide phospho-

Digitized by Google

rique; mais le phosphore au moment de sa mise en liberté, décompose une certaine quantité d'eau, avec les élémens de laquelle il produit d'une part de l'acide phosphorique, de l'autre du gaz phosphure dihydrique, dont les bulles gagnent la surface du liquide, et s'enflamment dès qu'elles arrivent au contact de l'air; sur la fin, cependant, la masse entière peut prendre feu et s'enflammer. A l'air libre, l'acide phosphoreux aqueux s'oxide très-lentement et se convertit en acide phosphorique; mais cette oxidation a lieu avec d'autant plus de rapidité que l'acide est plus étendu. C'est pourquoi on est obligé de le concentrer autant que possible et de le tenir dans des flacons bouchés, pour le conserver. Il finit avec le temps par ne plus rester que de l'acide phosphorique.

Lorsqu'on mêle l'acide phosphoreux avec des oxides ou des sels métalliques qui laissent échapper aisément leur oxigène, comme par exemple ceux du mercure, il se convertit en acide phosphorique, aux dépens de l'oxide ou du sel, et le métal est réduit. Ce changement a souvent lieu d'une manière instantanée avec le secours de la chaleur. Si l'on cherche à dissoudre des métaux très-oxidables, tels que du fer et du zinc, dans de l'acide phosphoreux, il se dégage du gaz phosphure trihydrique, et la dissolution contient un phosphate métallique.

L'acide phosphoreux est composé de 56,67 parties de phosphore et 43,33 d'oxigène, ou 100 du premier et 76,460 du second; ce qui fait deux volumes de phosphore gazéiforme pour 3 de gaz oxigène, composition exactement analogue à celle de l'acide nitreux.

La capacité de saturation de cet acide est de 28,889, c'est-à-dire que la base par laquelle il est saturé contient les deux tiers de l'oxigène qui entre dans sa composition. C'est un des plus faibles acides que l'on connaisse.

Humphry Davy est le premier qui nous ait fait connaître l'acide phosphoreux anhydre et la préparation de l'acide aqueux cristallisé. Avant lui, on s'y prenait de la

manière suivante pour obtenir cet acide : on mettait des bâtons de phosphore dans un entonnoir de verre, en ayant soin qu'ils ne se touchassent pas, ce qui les aurait exposés à prendre feu; on enfonçait l'entonnoir dans le goulot d'une bouteille, et on plaçait l'appareil dans une cave, ou dans tout autre endroit humide, à l'abri de la poussière. Le phosphore s'oxidait lentement aux dépens de l'air, et passait à l'état d'acide phosphoreux, qui condensait l'humidité atmosphérique, avec laquelle il formait une liqueur acide, dont les gouttes tombaient peu à peu dans la bouteille. Cette liqueur n'est que de l'acide phosphoreux dans le commencement ; mais comme elle reste en contact avec l'air, elle se convertit partiellement en acide phosphorique, de manière qu'elle finit par n'être plus qu'un mélange de deux acides. D'après les expériences de Thénard, et aussi d'après celles de Dulong, l'oxidation paraît s'arrêter un certain degré, avant que le phosphore soit converti complètement en acide phosphorique. Thénard a trouvé que 100 parties de phosphore absorbent ainsi 110,39 parties d'oxigène, et Dulong 109. On a donné à cette liqueur acide le nom d'*acide hypophosphorique*, *acide phosphatique*. Mais elle ne constitue point un acide particulier, ce n'est qu'une combinaison d'acide phosphorique avec de l'acide phosphoreux, qui n'a même pas lieu, comme la combinaison correspondante des deux acides du nitrogène, dans une proportion telle qu'on puisse la regarder comme composée de deux volumes de phosphore et quatre d'oxigène; car, dans ce cas, le phosphore devrait avoir absorbé tout au plus 102 parties d'oxigène. Le résultat de Thénard s'accorde exactement avec un rapport tel que l'acide phosphorique y contiendrait deux fois autant de phosphore que l'acide phosphoreux, ce qui fait en poids 3/4 du premier et 1/4 du second. Les bases salifiables, saturées avec cette liqueur, donnent un mélange de phosphate et de phosphite.

3. *De l'acide hypophosphoreux.*

Dulong a découvert que le phosphore peut former un troisième acide, qui contient encore moins d'oxigène que le précédent, et auquel il a donné le nom d'*acide hypophosphoreux*. Avant cette découverte on ne connaissait pas plus de deux acides fournis par un seul radical, et il était facile de les distinguer l'un de l'autre au moyen des terminaisons en *ique* et en *eux* adoptées au renouvellement de la nomenclature chimique. On ne soupçonnait point alors l'existence d'un troisième degré d'acidification. Au lieu de se conformer au principe de la nomenclature, et de former le nom du nouvel acide en donnant une troisième terminaison à celui du radical, Dulong imagina d'ajouter la préposition grecque *hypo* (*sous*) au-devant du nom déjà connu, et cette nomenclature fut consacrée ensuite dans la science par l'emploi qu'en fit Gay-Lussac, lorsque, plus tard, il découvrit les deux nouveaux acides du soufre.

On obtient l'acide hypophosphoreux en laissant le phosphure de barium digérer dans de l'eau; une partie du phosphore s'oxide aux dépens de l'eau, et donne naissance à l'acide qu'on veut se procurer; tandis que l'autre produit du gaz phosphure trihydrique, en s'unissant à l'hydrogène de l'eau. L'acide se combine avec la baryte, d'où résulte un sel très-soluble dans l'eau. Après avoir filtré la liqueur, pour la séparer du résidu indissous, on peut aisément précipiter la baryte par le moyen de l'acide sulfurique étendu : l'acide reste dans la dissolution, et on peut, en l'évaporant avec précaution, le concentrer jusqu'à la consistance d'un sirop peu épais; mais on chercherait en vain d'obtenir des cristaux. Si l'on essaie à expulser toute l'eau par une chaleur plus forte, l'acide se décompose, exhale du gaz phosphure dihydrique, abandonne du phosphore régénéré, et se convertit en acide phosphorique. Sa dissolution dans l'eau a une saveur mordante et fortement acide. Il se combine avec les alcalis, les terres, et les oxides métal-

liques, donnant ainsi des sels qui se font généralement remarquer par leur grande solubilité; de telle sorte que les corps même qui forment des sels peu solubles avec les deux autres acides du phosphore, en produisent de très-solubles avec celui-ci.

La composition exacte de cet acide a été déterminée par H. Rose. Il est composé de 79,69 parties de phosphore et 20,31 d'oxigène, ou 100 du premier et 25,486 du second; ce qui fait deux volumes de phosphore gazéiforme et un de gaz oxigène. Sa capacité de saturation est égale à la quantité d'oxigène qu'il contient.

4. *Des oxides du phosphore.*

Quand le phosphore reste long-temps plongé dans l'eau, il se couvre d'une croûte blanche, qui devient de plus en plus épaisse. Si l'on détache cette croûte, en ayant soin de ne point enlever de phosphore avec elle, on la trouve d'un blanc laiteux, molle, et susceptible de se réunir, par la pression, en une masse cohérente. Chauffée à l'air, elle s'enflamme et brûle. Dans des vaisseaux préservés de l'accès de l'air, elle donne de l'eau, du phosphore, et une masse rouge non volatile. Bouillie avec de l'eau, elle devient rouge.

On obtient de l'oxide rouge de phosphore en faisant fondre du phosphore dans de l'eau bouillante, et dirigeant sur lui, à l'aide d'un tube délié, un courant de gaz oxigène. De là résulte une combustion du phosphore sous l'eau : il se forme de l'acide phosphorique, qui se dissout dans l'eau, et de l'oxide de phosphore, qui nage à la surface de la liqueur, laquelle en devient elle-même peu à peu rouge. Cette expérience, fort belle, sert à montrer que quand les affinités sont très-puissantes, l'eau n'éteint plus le feu, et que celui-ci éclate même dans son sein. Dès qu'elle a duré assez pour que le courant du gaz oxigène ne produise plus de flamme, on laisse l'eau s'éclaircir, on décante le liquide acide, on lave l'oxide avec soin, et on l'exprime; puis on l'introduit dans un petit appareil distillatoire; il passe d'abord

de l'eau, ensuite un peu de phosphore qui y est demeuré adhérent; l'oxide reste dans la cornue, sous la forme d'une masse ayant la couleur rouge du cinabre. Ordinairement il contient un peu d'acide phosphorique, dont on le débarrasse en le lavant avec de l'eau.

On obtient aussi cet oxide en brûlant du phosphore à l'air; car, après que l'acide phosphorique est dissous, il reste une matière rouge dans l'endroit où se trouvait le phosphore et autour.

Cet oxide n'est pas lumineux dans l'obscurité. A la température de + 100 degrés, il brûle avec une flamme jaune; mais il s'éteint dès qu'on cesse de le chauffer. L'acide nitrique le transforme en acide phosphorique, avec dégagement de gaz oxide nitrique. Les huiles grasses ou volatiles ne le dissolvent pas, non plus que l'alcool ni l'éther.

On a trop peu étudié encore les oxides du phosphore pour pouvoir décider s'il en existe réellement deux, ce qui paraît être vraisemblable; ou si le blanc n'est qu'une combinaison du rouge avec de l'eau.

IV. DES ACIDES ET OXIDES DU CHLORE.

Le chlore peut former avec l'oxigène trois acides, qui n'ont pas encore été rencontrés dans la nature, et qui sont tous des produits de l'art. Il ne se combine point directement avec l'oxigène, mais seulement par le concours d'un corps pour lequel la nouvelle combinaison a de l'affinité, et avec lequel elle peut s'unir. Avant d'examiner ces acides chacun en particulier, je vais décrire la méthode dont on a coutume de se servir pour combiner le chlore et l'oxigène ensemble, et qui devient l'opération fondamentale pour la production de chacun de ces divers degrés d'oxidation.

On fait passer un courant de chlore, préparé par le procédé qui a déjà été indiqué, dans une dissolution de potasse caustique, ou de carbonate de potasse. Le gaz est absorbé beaucoup plus rapidement, et en plus grande

quantité, par la dissolution alcaline que par l'eau seule. Au bout de quelque temps, un sel commence à se déposer. C'est pourquoi il faut que le tube qui conduit le gaz, soit élargi à son extrémité, afin que le sel ne puisse pas l'obstruer. Ce sel est du chlorure potassique, c'est-à-dire une combinaison de chlore et de potassium. La potasse est composée du même métal et d'oxigène. Lorsque du chlore est mis en contact avec de la potasse, le potassium se combine avec une partie du chlore, et l'oxigène passe de ce métal à une autre portion de chlore, qui se trouve convertie par-là en acide, et qui donne naissance à un sel en se combinant avec une portion non décomposée de potasse. L'affinité en vertu de laquelle le chlore s'oxide, est composée ici de son affinité pour l'oxigène et de celle de l'acide chlorique pour la potasse. Au commencement de l'opération, il se forme du chlorite et du chlorure potassiques, effet qui dure tant que la potasse contenue dans la liqueur n'est pas saturée jusqu'à un certain point, qu'on reconnaît à ce qu'un papier de tournesol rouge, plongé dans la liqueur, ne reprend que faiblement ou pas du tout la couleur bleue, et ne tarde point ensuite à se décolorer complètement. On sépare alors le sel qui s'est déposé, et qui consiste presque uniquement en chlorure potassique; puis on fait passer de nouveau du gaz chlore dans la liqueur. Alors il commence à se déposer un autre sel, qui résulte de l'action du chlore sur le chlorite potassique, et ce sel est du chlorate potassique, mêlé avec une petite quantité de chlorure potassique, substances dans lesquelles finit par se convertir toute la potasse, quand on s'est servi d'alcali caustique, ou la moitié seulement, lorsqu'on a employé du carbonate alcalin; parce que, dans ce dernier cas, la seconde moitié se transforme en bicarbonate, c'est-à-dire en un carbonate contenant une double proportion d'acide carbonique. La potasse qui s'est combinée avec du chlore, est convertie aux cinq sixièmes en chlorure potassique, et au sixième en chlorate potassique.

D'autres bases concourent, de la même manière que la potasse, à la conversion du chlore en acide. Aussi se sert-on, tantôt de la baryte, tantôt de la chaux, pour arriver à ce but.

A l'occasion des dénominations des acides du chlore, il est essentiel de faire remarquer quelle confusion apportent des noms choisis d'une manière purement arbitraire, et sans égard aux principes d'une nomenclature régulière. L'acide qui constitue le plus haut degré d'oxidation est appelé ici oxichlorique, le second chlorique et le dernier chloreux. C'est comme si l'on donnait à l'acide sulfurique le nom d'acide oxisulfurique, et à l'hyposulfurique celui d'acide sulfurique. Mais si, pour mettre la nomenclature de ces acides en harmonie avec celle des autres, nous voulions appeler le premier chlorique, et le second hypochlorique, il en résulterait infailliblement de la confusion, tous les chimistes employant le nom d'acide chlorique pour désigner le second de la série.

1. *De l'acide oxichlorique.*

L'*acide oxichlorique* (*acide chlorique oxigéné*) a été découvert par le comte Stadion, à Vienne, en 1814. Voici quelle est la manière dont on le prépare : on fait fondre du chlorate potassique à une douce chaleur; après quoi on le laisse refroidir; on introduit la masse saline, entière s'il est possible, ou du moins cassée en gros morceaux, dans une cornue, et l'on verse dessus trois et demie à quatre fois son poids d'acide sulfurique aqueux, dont la pesanteur spécifique soit de 1,85. L'acide et le sel réagissent avec violence l'un sur l'autre. C'est pour cette raison que l'on commence par fondre le chlorate, afin de diminuer les points de contact. Si on les mêle ensemble sans avoir pris cette précaution, il se fait, au bout de quelques instans, une explosion qui brise le vaisseau. Pendant leur réaction réciproque, il se dégage un gaz jaune, qui est de l'acide chloreux. Dès que toute action semble être épuisée, on chauffe la cornue dans un bain-marie dont la chaleur ne dépasse pas

Digitized by Google

+ 60 degrés, et dans lequel on ne doit pas l'enfoncer plus qu'il n'est nécessaire pour chauffer la masse saline; car autrement le gaz qui se dégage ferait aisément explosion par cette faible chaleur. On laisse la masse dans le bain, jusqu'à ce qu'elle soit entièrement décolorée. Le chlorate potassique est décomposé par l'acide sulfurique, qui s'empare de la moitié de la potasse; tandis que l'acide chlorique, mis à nu, abandonne une portion de son oxigène à l'autre moitié du sel, et se convertit en acide chloreux, qui se dégage sous forme gazeuse. La masse qui reste dans la cornue se compose alors de deux sels, de sursulfate et d'oxichlorate potassiques. On la pulvérise, on la dissout dans la plus petite quantité possible d'eau bouillante, et on la laisse cristalliser par le refroidissement. L'oxichlorate, qui est le moins soluble des deux sels, cristallise d'abord, et le sursulfate reste dans l'eau-mère. On redissout les cristaux, et l'on fait cristalliser une seconde fois la liqueur, pour avoir le sel pur. Ordinairement on n'en obtient qu'un quart du poids du chlorate potassique, quoiqu'on dût en obtenir au moins la moitié; mais le reste demeure dans l'eau-mère. On mêle alors ce sel avec un poids égal au sien d'acide sulfurique concentré, préalablement étendu de la moitié de son poids d'eau; et on distille le tout à une température d'environ + 138 degrés. Il passe d'abord de l'eau, puis lentement une liqueur acide. Cette liqueur est l'acide oxichlorique, mêlé avec de l'acide sulfurique, dont on peut le débarrasser en y versant la quantité strictement nécessaire d'eau de baryte, et distillant ensuite de nouveau. Si elle contient de l'acide hydrochlorique, on peut l'en purger, avant la distillation, par le moyen de l'oxide argentique.

L'acide oxichlorique n'est connu qu'à l'état aqueux. C'est un liquide limpide, incolore, ayant une saveur acide franche, et qui rougit le papier de tournesol, sans le décolorer. Il n'est décomposé, ni par la lumière solaire, ni par l'acide sulfureux, ni par le gaz sulfide hydrique; il dissout le zinc et le fer, avec dégagement de

Digitized by Google

gaz hydrogène. Sous le rapport de ses affinités, c'est un acide très-fort, et il paraît être la plus stable des combinaisons du chlore avec l'oxigène.

Cet acide se produit aussi lorsqu'au moyen de fils en platine on fait décharger la pile électrique à travers de l'acide chloreux dissous dans l'eau ; de l'acide oxichlorique se forme alors au fil positif, et du chlore se dégage au fil négatif. La décomposition marche d'abord avec lenteur; mais, au bout de quelque temps, la liqueur se décolore très-rapidement.

On obtient également cet acide en soumettant une dissolution de l'acide chloreux à l'influence immédiate de la lumière solaire.

Dans l'un et l'autre cas, on peut le concentrer par l'évaporation, opération durant laquelle il se dégage du chlore.

Les sels formés par cet acide sont décomposés par la chaleur, donnent beaucoup de gaz oxigène, et se convertissent en chlorures métalliques. Il leur arrive souvent de brûler moins aisément avec des corps combustibles que du salpêtre, parce qu'ils sont difficiles à fondre.

La composition quantitative de l'acide oxichlorique n'est pas encore exactement connue. Stadion conclut de ses expériences qu'il contenait deux volumes de chlore sur sept d'oxigène. Mais il trouva que 100 parties d'oxichlorate potassique perdaient 44 parties en poids, par la chaleur rouge, et abandonnaient du gaz oxigène. Si ses conjectures eussent été justes, le sel aurait dû perdre 46 pour cent. Si, au contraire, l'acide contient 2 volumes de chlore pour 6 d'oxigène (= 1 : 3), le sel qu'on fait rougir perd 42,9 pour cent. Comme Stadion a remarqué lui-même qu'ordinairement un peu de sel est entraîné sous forme de fumée, le résultat qu'il a obtenu parle hautement en faveur de la seconde hypothèse. L'acide oxichlorique contient alors, sur 100 parties, 42,454 de chlore et 57,546 d'oxigène, c'est-à-dire qu'il est composé de 100 parties du premier et

Digitized by Google

135,549 du second. Sa capacité de saturation est d'1/6 de la quantité d'oxigène qu'il contient, c'est-à-dire de 9,591.

2. *De l'acide chlorique.*

Les combinaisons de l'acide chlorique avec les bases salifiables ont été découvertes par Berthollet, qui les désigna sous le nom de *muriates oxigénés*, et pendant long-temps elles furent considérées comme une combinaison du sel lui-même avec l'oxigène, sans qu'on soupçonnât qu'un acide particulier s'y trouvait contenu. Gay-Lussac fut le premier qui démontra l'existence de cet acide, qu'on peut isoler, et obtenir à l'état aqueux.

Après s'être procuré une dissolution de chlorate barytique dans l'eau, dont la préparation sera indiquée à l'article des sels de barium, on y verse peu à peu et par petites portions de l'acide sulfurique étendu, jusqu'à ce que toute la baryte soit précipitée, ayant bien soin de ne pas en mettre un excès. Lorsque, après avoir été filtrée, la liqueur n'est plus troublée, ni par l'acide sulfurique, ni par l'eau de baryte, on l'évapore à une très-douce chaleur. De cette manière, on finit par obtenir un liquide oléagineux, dépourvu d'odeur, mais doué d'une saveur très-acide.

Ce liquide rougit le papier de tournesol, sans en détruire la couleur. L'action de l'air n'exerce aucune influence sur lui, et la lumière solaire l'altère fort peu. Il est susceptible de se laisser distiller, quoique cependant il y en ait une partie qui se décompose, dans cette opération, en gaz oxigène et acide chloreux. Il dissout le zinc et le fer, avec dégagement de gaz hydrogène. On a prétendu qu'il dissolvait le zinc sans dégager d'hydrogène, et en produisant de l'acide hydrochlorique : je n'ai pas trouvé cette assertion exacte.

Humphry Davy a cherché à démontrer que l'acide chlorique, obtenu comme il vient d'être dit, contient de l'acide sulfurique combiné chimiquement avec lui, et qu'en général on ne peut pas se procurer cet acide sans

Digitized by Google

qu'il soit uni avec le corps acide dont on s'est servi pour le séparer de sa base. Comme, à l'article de l'acide iodique, nous apprendrons à connaître une combinaison analogue avec l'acide sulfurique, et comme les propriétés de l'acide chlorique obtenu par ce procédé diffèrent beaucoup de celles qu'a l'acide préparé par la méthode suivante, il est assez probable que cet acide est réellement une combinaison chimique d'acide sulfurique et d'acide chlorique.

Une autre manière de préparer l'acide chlorique consiste à dissoudre du chlorate potassique dans de l'eau bouillante, jusqu'à ce qu'elle soit parfaitement saturée, et à verser de l'acide hydrofluosilicique dans la liqueur, jusqu'à ce qu'il ne s'y fasse plus de précipité, point qu'il est difficile de saisir exactement, en raison de la transparence du précipité. L'acide hydrofluosilicique se combine avec la potasse, qu'il convertit en un sel peu soluble, et l'acide chlorique reste libre dans la liqueur. Le mieux est de mettre un excès d'acide hydrofluosilicique, et d'ajouter ensuite peu à peu du chlorate potassique à la liqueur filtrée, aussi long-tems qu'on voit, qu'au lieu d'être dissous, il se convertit en une masse demi-transparente. Alors on verse la liqueur dans un vase plat, garanti de la lumière solaire, et on la laisse évaporer à la température ordinaire de l'air; elle arrive ainsi par degrés à un point de concentration qu'elle ne dépasse point. Lorsqu'on la fait évaporer à la chaleur, seulement même à une température de + 40 degrés, elle répand une odeur particulière, très-analogue à celle de l'acide chloreux, et qu'elle a aussi dans l'état de concentration. Je laisse de côté la question de savoir si cette odeur appartient à l'acide lui-même, ou si elle est réellement la suite d'une décomposition qu'il a subie. Quand on a ajouté trop de chlorate potassique à l'acide, on parvient à le'n précipiter par le moyen de l'alcool, qui, sans produire d'éther, se dissipe spontanément à une température de + 10 à + 12 degrés, et laisse l'acide sans couleur, de la non-décomposition duquel on

peut se convaincre en le voyant produire avec la potasse du chlorate potassique, qui se manifeste sous la forme ordinaire d'écailles cristallines. Dans cet état, l'acide dissout également le zinc, avec dégagement de gaz hydrogène. Il rougit d'abord le papier de tournesol; mais, au bout de quelque temps, ce papier blanchit, parce que l'acide, en se concentrant au milieu de la masse de papier, éprouve un commencement de décomposition.

L'acide chlorique est décomposé par l'acide hydrochlorique, qui se convertit en chlore, par l'acide sulfureux, l'acide phosphoreux, le sulfide hydrique, le phosphure trihydrique, et autres corps combustibles, qui s'oxident à ses dépens. Divers corps qui n'agissent point sur lui dans l'obscurité, le décomposent à la lumière du soleil.

Cet acide est composé de deux volumes de gaz chlore et cinq de gaz oxigène, ou d'un du premier et deux et demi du second. Il est donc, d'après sa composition, proportionnel aux acides hyposulfurique, nitrique et phosphorique. Cent parties de chlore en absorbent 112,969 d'oxigène pour le produire, et sur 100 parties, il en contient 46,955 de chlore et 53,045 d'oxigène. Sa capacité de saturation est d'un cinquième de l'oxigène qu'il contient, ou de 10,609.

Les sels qu'il forme dégagent du gaz oxigène quand on les fait rougir, et laissent des chlorures métalliques. Ceux d'entre eux qui sont fusibles, comme le chlorate potassique, détonnent avec une force extrême, quand on les mêle avec des corps combustibles, et le mélange peut même être enflammé par l'effet d'une violente percussion.

3. *De l'acide chloreux.*

L'*acide chloreux* fut découvert à peu près simultanément, en 1814, par Humphry Davy, à Londres, et Stadion, à Vienne. Cependant il avait déjà été observé long-temps auparavant par Chenevix, qui avait remar-

Digitized by Google

qué qu'en distillant du chlorate potassique avec de l'acide sulfurique, il passait un gaz jaune, avec quelques gouttes d'un liquide jaune, qu'il ne put étudier, l'opération s'étant terminée chaque fois par une explosion qui brisa l'appareil.

Voici quelle est la méthode de Stadion pour obtenir cet acide : on introduit dans une cornue une partie de chlorate potassique, fondu et cassé en gros morceaux, avec trois parties et demie à quatre d'acide sulfurique concentré; on procède à la distillation, comme il a été dit à l'occasion de l'acide oxichlorique, et on recueille sur le mercure le gaz jaune qui se dégage.

On peut aussi se le procurer en décomposant, avec les mêmes précautions, le chlorate potassique par l'acide nitrique.

Suivant Gay-Lussac, cet acide s'obtient quand on étend l'acide sulfurique de la moitié de son poids d'eau, et qu'ensuite on en fait, avec du chlorate potassique, une pâte, que l'on distille au bain-marie.

Le gaz acide chloreux a une couleur jaune, plus foncée que celle du chlore. Il exhale une odeur particulière, désagréable, et sensiblement différente de celle du chlore. Il ne produit pas les symptômes du rhume et du catarrhe au même degré que ce dernier. Sa pesanteur spécifique est de 2,7. On peut très-bien le conserver dans l'obscurité; mais, exposé à la clarté du jour, et surtout à la lumière solaire, il diminue peu à peu de volume, prend une couleur plus pâle, et se convertit en un mélange de gaz oxigène et de gaz chlore, qu'absorbe peu à peu le mercure, dont la surface se couvre d'une pellicule terne de chlorure et de chlorate mercureux. A la température de + 95 à + 100 degrés, ses élémens se séparent d'une manière instantanée, avec dégagement de lumière, et en produisant une explosion qui brise les vases. Par cette raison, il faut avoir beaucoup de circonspection, en faisant des expériences avec ce corps. L'étincelle électrique produit le même effet. La décomposition s'opère même quelquefois en agitant violemment le gaz avec du mercure. Une ex-

plosion a lieu également, lorsqu'on le met en contact avec du soufre et du phosphore. Ce phénomène rentre dans la classe de ceux dont j'ai déjà parlé à l'occasion du chloride nitreux et du suroxide hydrique. Un papier de tournesol sec, qu'on introduit dans le gaz acide chloreux, ne change pas de couleur; mais, s'il est humide, il se décolore sans passer au rouge.

Soumis à une forte pression, l'acide chloreux peut se liquéfier, d'après les expériences de Faraday. On mêle du chlorate potassique avec de l'acide sulfurique, dans un appareil semblable à celui que j'ai décrit en parlant du cyanogène; on laisse le sel et l'acide réagir l'un sur l'autre pendant vingt-quatre heures; puis on chauffe le mélange dans un bain-marie dont la température soit de + 38 degrés, tandis qu'on refroidit l'extrémité vide de l'appareil jusqu'à — 18 degrés. L'acide chloreux passe lentement sous la forme d'un liquide jaune. Si l'on abandonne l'appareil à lui-même, et que les deux extrémités acquièrent la même température, l'acide retourne à la masse saline, qui prend, par cette absorption, une couleur plus foncée que celle qu'avait l'acide étant seul.

L'eau absorbe jusqu'à sept fois son volume de gaz acide chloreux. La dissolution est d'un jaune foncé. Elle exhale l'odeur de l'acide chloreux, et elle a une saveur particulière, âcre, nullement acide. Elle décolore le papier de tournesol. Exposée à l'air, elle répand des vapeurs qui détruisent également les couleurs végétales. Si l'on fait tomber une goutte d'acide chloreux aqueux dans une grande quantité de teinture de tournesol, la couleur bleue se trouve détruite et changée en jaune; qu'on ajoute alors de nouvelle teinture, elle devient rouge, mais ne repasse plus au bleu par l'addition d'un alcali. Quand on verse du nitrate argentique dans l'acide chloreux dissous dans l'eau, le mélange se trouble, et il se forme peu à peu un précipité, qui va toujours en augmentant. La dissolution de cet acide dans l'eau, exposée à l'action immédiate de la lumière solaire, se décolore en peu d'heures, acquiert l'odeur du chlore, et

Digitized by Google

donne de l'acide oxichlorique, lorsqu'on le concentre par l'évaporation. A la lumière diffuse, il faut plusieurs semaines pour que ce changement s'opère. La liqueur ne subit aucune altération dans l'obscurité.

Quand on essaie de combiner immédiatement l'acide chloreux avec une base salifiable, par exemple, avec la potasse, il se décompose en partie, à l'instar de l'acide nitreux, et l'on obtient un mélange de chlorite potassique avec du chlorate et du chlorure potassiques, mélange duquel l'acide sulfurique ou l'acide nitrique dégage de nouveau de l'acide chloreux; ce qui prouve que, pendant la saturation, il n'est qu'en partie décomposé en acide chlorique et en chlore. La décomposition de l'acide chloreux par l'action des alcalis a porté plusieurs chimistes à le considérer comme un oxide qui n'est point susceptible de se combiner avec les bases salifiables. Mais si on le met à l'état naissant en contact avec une de ces bases, la combinaison s'effectue, et il se forme un chlorite caractérisé par sa saveur particulière, âcre, semblable à celle de l'acide (ce qui arrive aussi aux sulfites et aux phosphites), et par la propriété de détruire les couleurs d'origine organique, ce qui n'arrive point avec les sels produits par les acides plus oxigénés du chlore.

D'après les expériences de Stadion, l'acide chloreux résulte de deux volumes de chlore et de trois d'oxigène, condensés de cinq à trois, c'est-à-dire réduits au volume du gaz oxigène, ce qui s'accorde avec la pesanteur spécifique du gaz acide chloreux. Quand ce dernier se décompose spontanément, il se dilate des deux cinquièmes de son volume, ou d'une quantité égale au volume du chlore qu'il contient. Il faut précisément 266 $\frac{2}{3}$ volumes de gaz hydrogène pour convertir 100 volumes d'acide chloreux en acide hydrochlorique et en eau.

Il résulte des expériences de Davy et de Gay-Lussac, que ce gaz est composé d'un volume de chlore et deux volumes d'oxigène. Comme d'un côté on ne peut pas

révoquer en doute ce que disent les plus grands maîtres, et comme de l'autre les expériences de Stadion sont si variées, que les résultats obtenus par ce chimiste paraissent également être certains, il ne reste d'autre moyen, pour expliquer cette contradiction, que d'admettre qu'il se passe avec le chlore quelque chose d'analogue à ce qui a lieu pour le nitrogène, c'est-à-dire qu'il existe une combinaison d'acide chlorique et d'acide chloreux, ressemblant beaucoup à ce dernier par ses propriétés extérieures, et que cette combinaison a été obtenue par Davy, qui s'est servi d'acide nitrique concentré, et par Gay-Lussac, qui a employé de l'acide sulfurique un peu étendu pour décomposer le sel potassique; tandis que Stadion, qui a décomposé le chlorate potassique fondu par le moyen de l'acide sulfurique concentré, n'a produit que de l'acide chloreux seul. Dans cette hypothèse, et d'après les données de Stadion, 100 parties de chlore en absorbent 67,771 d'oxigène pour produire l'acide chloreux, dont 100 parties sont composées de 59,605 de chlore et 40,395 d'oxigène. Sa capacité de saturation est égale au tiers de la quantité d'oxigène qu'il contient, c'est-à-dire de 13,465.

4. *De l'oxide chloreux.*

L'*oxide chloreux* est un gaz particulier qu'Humphry Davy a découvert en 1811, et auquel il donna d'abord le nom d'*euchlorine*, parce qu'il a une couleur plus foncée que celle du gaz chlore.

On obtient ce gaz en introduisant du chlorate potassique dans une cornue, versant dessus environ le double de son volume d'un mélange à poids égaux d'acide hydrochlorique et d'eau, et chauffant le tout très-doucement au bain-marie, à une température de + 25 degrés. Il se dégage un gaz, qu'on recueille sur le mercure, et qu'on agite avec une certaine quantité de ce métal, pour le débarrasser du chlore qui passe avec lui.

(1) Voyez p. 16, Th. 1, la note 1.

Digitized by Google

Il a une odeur particulière, suffocante, qui ressemble jusqu'à un certain point à celle du chlore mêlée avec celle du sucre brûlé. Sa pesanteur spécifique est de 2,417, d'après les calculs de Davy, et de 3,02 d'après d'autres calculs plus vraisemblables. A l'état sec ou anhydre, il agit sur le papier de tournesol sec, qu'il rougit d'abord et décolore ensuite. A une température entre + 34 et + 40 degrés, ses élémens se séparent avec explosion et dégagement de lumière : c'est ce qui en rend le maniement très-dangereux, et plus même que celui de l'acide chloreux. Dans les expériences de Davy sur ce gaz, le vase qui le contenait fit explosion par la seule chaleur de la main. On est donc obligé de se garnir la figure d'un masque en verre, et les mains de gants, toutes les fois qu'on veut faire des recherches sur lui. En se décomposant ainsi, ce gaz augmente d'un cinquième de son volume, et l'on ne trouve plus alors à sa place qu'un mélange de deux parties de gaz chlore et d'une partie de gaz oxigène. Ainsi, les élémens qui le constituent ne sont condensés qu'avec le demi-volume du gaz oxigène; de manière que trois volumes se trouvent réduits à deux et demi, ou six à cinq, ce qui est une proportion de condensation tout-à-fait insolite. Mais il est probable que, dans l'analyse de Davy, une partie du gaz était déjà décomposée, et que la véritable condensation de la portion auparavant non décomposée était de 3 à 2; car le gaz brûle exactement le double de son volume de gaz hydrogène, en donnant de l'acide hydrochlorique et de l'eau. Mêlé avec du gaz acide hydrochlorique, il produit, à une haute température, du gaz chlore et de l'eau. Mis en contact avec du phosphore, il fait explosion, et les résultats sont de l'acide phosphorique, avec du chlorure de phosphore. Les autres corps n'agissent sur lui que quand la température est assez élevée pour qu'il se décompose de lui-même. L'eau en absorbe huit à dix fois son volume ; il lui communique une teinte jaune, et une saveur âcre, presque acidule.

Il est composé, comme je l'ai dit, d'un volume d'oxi

Digitized by Google

gène et de deux de chlore; ce qui fait, en poids, 22,589 parties d'oxigène et 100 de chlore; ou, sur cent parties de gaz, 81,573 de chlore et 18,427 d'oxigène.

Les différens degrés d'oxidation du chlore se trouvent donc entre eux dans un rapport tel, que deux volumes de chlore gazeux se combinent avec 1, 3, 5 et 6 volumes de gaz oxigène.

5. DE L'ACIDE BROMIQUE.

Quand le brome est mis en contact avec des bases salifiables fortes, il produit une décomposition tout-à-fait analogue à celle qu'occasionne le chlore, c'est-à-dire qu'il se forme un bromate et un bromure. Pour extraire l'acide de ce mélange, on a recours aux mêmes moyens que lorsqu'il s'agit d'isoler l'acide chlorique. Balard, qui, le premier, a obtenu l'acide bromique, décompose le bromate barytique par l'acide sulfurique. On concentre par une douce évaporation l'acide bromique aqueux ainsi obtenu, et l'on peut l'amener de cette manière jusqu'à consistance sirupeuse. Si l'on cherche à le concentrer davantage, une partie se décompose en oxigène et brome, tandis qu'une autre se volatilise sans avoir subi aucun changement.

L'acide concentré a une saveur franchement aigre, mais non caustique. Son odeur est peu sensible. Il rougit le papier de tournesol dans le premier moment, et le décolore ensuite. L'acide sulfureux, l'acide phosphoreux et tous les hydracides le décomposent, et réduisent le brome. L'acide sulfurique concentré même, quand on le mêle avec lui, détermine une décomposition partielle en brome et gaz oxigène, parce qu'il lui enlève l'eau. Balard n'a point examiné jusqu'à quel point l'acide bromique était ou non combiné chimiquement avec l'acide sulfurique; de sorte que ce point réclame encore de nouvelles recherches.

L'acide bromique est composé, d'après Balard, de deux volumes de brome gazéiforme et cinq de gaz oxigène, ce qui fait, en poids, 66,177 parties de brome, et 33,823

Digitized by Google

d'oxigène (1). Sa capacité de saturation est de 6,764, c'est-à-dire d'un cinquième de la quantité d'oxigène qu'il contient.

Les bromates sont décomposés, comme les chlorates, par la chaleur rouge, qui les convertit en bromures et en gaz oxigène.

6. DE L'ACIDE IODIQUE.

Davy a découvert que quand on fait passer du gaz oxide chloreux d'abord à travers du chlorure calcique, puis dans un vase de verre contenant une certaine quantité d'iode, ce gaz est absorbé, et qu'il se forme un composé liquide, jaune orangé. Quatre parties d'iode absorbent, suivant lui, tout l'oxide chloreux qu'on obtient de dix parties de chlorate potassique, traitées par quarante parties d'acide hydrochlorique pesant 1,105.

On fait chauffer doucement le liquide obtenu; du chlore se dégage, et il reste une masse blanche, demi-transparente, qui n'exhale pas d'odeur, mais qui a une saveur âcre, styptique et acide. C'est l'acide iodique. Il est beaucoup plus pesant que l'eau, au fond de laquelle il tombe rapidement. Lorsqu'on le chauffe à peu près jusqu'au degré d'ébullition de l'huile d'olive, il entre en fusion, se volatilise, et se décompose tout à coup, en dégageant de l'iode gazeux et du gaz oxigène. Cette décomposition ne se fait point avec explosion, et semble n'être pas accompagnée d'élévation de température.

L'acide iodique est très-soluble dans l'eau. A l'air humide il est même déliquescent, mais ne subit point d'altération par un temps sec. Sa dissolution rougit d'abord, puis décolore le papier de tournesol, et en général fait passer la plupart des couleurs végétales au jaune pâle. Il oxide tous les métaux avec lesquels on a essayé de le mettre en rapport, même l'or et le platine. Sa dissolution peut être concentrée par l'évaporation; elle s'épaissit

(1) Balard indique 65,3 de brome et 34,7 d'oxigène en poids.

d'abord comme un sirop, ensuite comme une bouillie; enfin, si la température n'est pas poussée trop haut, l'eau peut être expulsée en totalité, et l'acide sec reste avec les mêmes caractères qu'il avait avant d'être dissous.

Lorsqu'on le mêle à l'état sec avec des corps combustibles, par exemple, du charbon, du soufre, de la résine, du sucre, et autres semblables, et qu'on fait chauffer le mélange, il produit une détonnation.

Cet acide a une tendance très-prononcée à se combiner avec tous les autres acides qui ne sont pas susceptibles de le réduire; en sorte qu'on ne peut pas l'obtenir pur en décomposant ces sels au moyen des acides, comme l'iodate barytique par l'acide sulfurique, ou l'iodate calcique par l'acide oxalique.

Ces doubles acides se forment malgré la présence de l'eau, et ne sont point décomposés par elle.

Lorsqu'on verse, goutte à goutte, de l'acide sulfurique concentré dans une dissolution concentrée et chaude d'acide iodique, il se précipite un corps blanc, qui est composé d'acide sulfurique et d'acide iodique. Si l'on fait chauffer ensuite la liqueur, la combinaison se fond, et, après le refroidissement, elle donne des cristaux d'un jaune pâle. Si l'on prend ces cristaux, et qu'on les fasse chauffer seuls, ils se fondent avec beaucoup de facilité, et se subliment sans se décomposer, quoiqu'il faille pour cela autant de chaleur que pour la décomposition de l'acide iodique lui-même. Cependant, lorsqu'on les expose à une chaleur trop forte, ils subissent une décomposition partielle, en dégageant un mélange d'iode gazeux et de gaz oxigène, tandis qu'il reste de l'acide sulfurique aqueux.

Quand on verse de l'acide nitrique dans une dissolution concentrée chaude d'acide iodique, ce dernier se combine avec lui, et cristallise, par le refroidissement, en tables rhomboëdriques incolores. Ce double acide contient de l'eau. C'est pourquoi lorsqu'on chauffe les cristaux, ils ne se subliment qu'en partie; le résidu se

Digitized by Google

décompose, et donne de l'iode, de l'oxigène et de l'acide nitrique aqueux.

L'acide iodique forme avec l'acide phosphorique un composé solide, cristallin, jaune, et contenant de l'eau, qu'on peut sublimer sans qu'il éprouve d'altération.

Cet acide est dissous par l'acide phosphoreux liquide; mais quand on fait chauffer la solution, elle laisse précipiter de l'iode, et il se forme une combinaison d'acide iodique et d'acide phosphorique.

Avec l'acide borique, il donne naissance à une combinaison très-soluble, non susceptible de cristalliser, qui a une teinte blanche après avoir été évaporée à siccité, et qui exige, pour sa décomposition, une température supérieure à celle que réclame l'acide iodique seul.

Quand on a fait dissoudre de l'acide iodique dans des acides végétaux, ceux-ci ne tardent pas à être décomposés par lui; du gaz acide carbonique se dégage avec effervescence, et de l'iode se précipite.

L'iode est susceptible de s'oxider, à la manière du chlore, par l'action des alcalis et des bases salifiables : cinq sixièmes de base salifiable sont réduits en iodure métallique, et un sixième est converti en iodate. Si l'on fait absorber à l'iode autant de gaz chlore qu'il peut en prendre, et qu'on sature ensuite cette combinaison avec une base salifiable, par exemple, avec de la potasse, on obtient toute la quantité d'iode convertie en acide, tandis que le chlore réduit la potasse en chlorure potassique.

L'acide iodique résulte de deux volumes d'iode gazeux et de cinq d'oxigène, ou, en poids, de 75,96 d'iode et 24,04 d'oxigène. Sa capacité de saturation est d'un cinquième de la quantité d'oxigène qu'il contient, ou de 4,8.

Ses sels donnent du gaz oxigène quand on les calcine, et se convertissent en iodures métalliques.

Sementini a prétendu qu'on produit un *acide iodeux* en mêlant bien du chlorate potassique avec de l'iode, et distillant le mélange; il passe un liquide oléagineux,

jaune foncé, qu'il regarde comme un acide. Mais Woehler a démontré que c'est le chlorure d'iode décrit précédemment; lequel prend naissance, parce qu'une partie de l'iode se convertit en acide iodique, aux dépens de l'acide chlorique; l'acide iodique qui en résulte se trouve retenu dans la cornue par la potasse. Sementini a dit depuis qu'en faisant passer un mélange d'iode gazeux et de gaz oxigène à travers un tube faiblement rougi, ces deux corps s'unissent ensemble; que de là résulte une substance jaune, molle, transparente, qu'il appelle oxide d'iode, et que cette substance, chauffée dans le gaz oxigène, l'absorbe en se liquéfiant et se convertissant en acide iodeux. Ces assertions ont besoin d'être examinées avant qu'on les admette comme exactes.

Je dirai dans la suite, en traitant des sels, que Mitscherlich en a découvert un, qui peut être de l'iodite sodique.

7. DES ACIDES ET OXIDES DE CARBONE.

1. *De l'acide carbonique.*

L'*acide carbonique* est très-répandu dans la nature à l'état libre et gazeux. Les volcans le produisent en grande quantité, et des siècles même encore après leur extinction, il continue à se dégager par les fissures des terrains voisins. Aussi sature-t-il la plupart des eaux de source qui sourdent dans ces contrées, et toute l'eau qui s'assemble dans des cavités où l'acide peut sortir par les fissures des montagnes. A l'état de combinaison, il est un des principes constituans les plus communs de notre terre, et, uni à la chaux, il forme les terrains de calcaire primitif, ceux de calcaire de transition, ceux de craie, et les différentes couches de calcaire des formations tertiares.

A la température et sous la pression ordinaires, l'acide carbonique ne peut subsister, ni à l'état solide, ni à l'état liquide, et il s'y maintient toujours gazeux. Comme il est également un produit de la respiration

Digitized by Google

des animaux et de la plupart des combustions, il entre aussi, sous cette dernière forme, dans la composition de l'atmosphère, ainsi que je l'ai déjà fait voir précédemment.

A la température de zéro, et sous une pression de quarante atmosphères, il peut, d'après les expériences de Faraday, se condenser en un liquide sans couleur et extrêmement coulant. Pour l'obtenir liquide, il faut se servir de tubes très-forts et courbés, qui permettent d'introduire d'abord du carbonate ammonique, puis de l'acide sulfurique concentré, de manière que ces deux corps n'entrent pas de suite en contact l'un avec l'autre. On soude alors l'extrémité encore ouverte du tube, et après qu'elle s'est refroidie, on tourne le tube de manière que l'acide puisse couler sur le sel. Lorsque l'action a cessé, on refroidit l'extrémité soudée en dernier lieu, par le moyen d'un mélange réfrigérant, et l'acide carbonique y distille peu à peu. Cet acide étant un des gaz les plus difficiles à coercer, l'expérience exige beaucoup de circonspection, et presque toujours les tubes se brisent. Si l'on essaie d'en rompre un dans lequel se trouve de l'acide carbonique condensé, il éclate avec explosion en un millier de morceaux.

A la température de zéro, on peut liquéfier autant de gaz acide carbonique que l'on veut, par le moyen d'une pompe foulante capable de produire une pression d'au moins trente-six atmosphères, pourvu que les vaisseaux soient assez forts pour résister. Mais il n'a point été possible de le solidifier par un froid artificiel. Liquide, il est très-coulant, transparent, incolore, et réfracte la lumière moins que ne fait l'eau.

Pour obtenir cet acide sous forme gazeuse, on décompose du carbonate calcique (par exemple, du moellon, du marbre, de la craie en morceaux) par le moyen de l'acide sulfurique étendu ou de l'acide nitrique. L'emploi de l'acide sulfurique est moins dispendieux; mais, comme le sulfate calcique est insoluble, il faut, pour qu'on puisse remuer la masse, un appareil particulier,

que je décrirai plus loin. L'acide nitrique, au contraire, est plus commode à employer : il ne demande qu'un flacon semblable à celui dont on se sert pour dégager le gaz hydrogène ; on y introduit du carbonate calcique cassé en morceaux et non pulvérisé, par-dessus lequel on verse de l'eau ; on ajoute ensuite l'acide nitrique peu à peu, à mesure que le dégagement du gaz commence à se ralentir. On peut également employer l'acide hydrochlorique étendu. L'acide nitrique doit avoir été débarrassé de l'acide nitreux par l'ébullition, sans quoi une portion de ce dernier s'échappe avec le gaz acide carbonique. La même chose arrive quand on se sert d'un acide hydrochlorique qui n'est pas très-étendu. La craie et les calcaires d'alluvion donnent un gaz acide carbonique, qui a toujours une odeur étrangère. Le calcaire primitif et le marbre sont les seules substances desquelles on soit sûr de l'obtenir parfaitement pur.

Il faut recueillir le gaz sur le mercure, quand on ne veut pas en perdre, parce qu'il est sensiblement soluble dans l'eau ; mais celle-ci ne tarde pas à s'en saturer, et peut dès-lors servir tout aussi bien que le mercure.

Le gaz acide carbonique est beaucoup plus pesant que l'air atmosphérique. Sa pesanteur spécifique est de 1,524, d'après la pesée que j'ai faite avec Dulong, de 1,5269 selon Saussure, et de 1,51961 suivant Biot. Sa réfraction absolue est de 0,000899573, et sa réfraction relative de 1,00476.

Ce gaz a une odeur aigre indéterminée, absolument comme la bière en fermentation, de laquelle il se dégage en grande quantité. Sa saveur est acide et un peu astringente. Il rougit la couleur bleue du tournesol ; mais la couleur rouge disparaît à mesure que le gaz se volatilise. J'ai déjà dit qu'il éteint le feu, et asphyxie les animaux. Comme il est plus pesant que l'air, on peut le transvaser d'un vaisseau à large embouchure dans un autre. Si l'on enferme un animal de petite taille, par exemple, une souris, dans un vase de verre, et qu'on

verse dans celui-ci du gaz acide carbonique contenu dans un autre, l'animal ne tarde pas à périr au milieu de convulsions. Si l'on épanche ce gaz sur une bougie allumée, elle s'éteint, et la mèche cesse même de brûler. Cependant il ne faut pas se figurer que, dans ces expériences, le gaz acide carbonique tombe à la manière de l'eau dans l'huile; au contraire, il se mêle très-rapidement avec l'air, de sorte que l'expérience échoue quand c'est d'un flacon ou d'une bouteille qu'on le verse. Certaines contrées de la terre nous le présentent dans des cavités souterraines, et quelquefois il fait irruption dans les galeries des mines, où il tue les ouvriers et éteint leurs lumières. Cependant l'air atmosphérique peut en contenir jusqu'à un vingtième de son volume sans devenir nuisible, et quelques expériences ont paru établir qu'un mélange de cette espèce serait utile dans la phthisie pulmonaire.

A la chaleur rouge, le gaz acide carbonique est transformé, tant par le charbon que par d'autres corps combustibles, en gaz oxide carbonique. Si on le fait traverser par l'étincelle électrique, son volume augmente, et il se convertit en gaz oxigène et gaz oxide carbonique; cependant la décomposition n'est jamais complète. Si on enlève la portion d'acide non décomposée, par le moyen de l'eau de chaux, et qu'on fasse passer une étincelle électrique à travers le reste, il brûle avec explosion, et de l'acide carbonique se reproduit. Quand on dirige des vapeurs de phosphore à travers du carbonate calcique rouge, l'acide carbonique se trouve décomposé, le phosphore s'empare de son oxigène, avec lequel il forme de l'acide phosphorique, et le charbon, qui se réduit, reste sous la forme d'une poudre noire, après qu'on a dissous le phosphate calcique.

La volatilité de l'acide carbonique et la faiblesse de ses affinités font qu'il est déplacé par la plupart des autres acides. Il se dégage alors sous la forme de gaz; et quand c'est d'un liquide qu'il s'exhale, il donne naissance à une multitude de petites bulles, qui viennent crever à la surface, en pétillant. Si le dégagement a lieu d'une manière

lente et à l'air libre, il n'est point accompagné de pétillement à la surface. Au reste, c'est toujours des parois du vase, ou des corps solides, surtout anguleux et réduits en petits morceaux, qui se trouvent dans la liqueur, que part la plus forte effervescence, phénomène qu'augmentent en général l'agitation et le mouvement, et dans lequel on observe la même chose que ce qui arrive pendant l'ébullition de l'eau, où, comme je l'ai dit, le dégagement du gaz aqueux se fait plus facilement au contact des corps étrangers, surtout de ceux qui sont à l'état pulvérulent.

L'eau absorbe jusqu'à 1,06 de son volume de gaz acide carbonique; mais, à une température plus basse, et sous une pression plus considérable, elle peut en prendre bien davantage qu'à la température moyenne ordinaire de l'atmosphère et à la hauteur moyenne du baromètre. Aussi parvient-on à la combiner avec deux et trois fois son volume de ce gaz, mesuré à la température de + 16 degrés et à 25 pouces d'élévation du baromètre.

La combinaison de l'eau avec le gaz acide carbonique s'effectue de la manière suivante, dans un appareil dont l'invention est due à J. G. Gahn. On prend un flacon dont la capacité soit de deux à trois cents pouces cubes. Ce flacon porte deux tubulures (pl. IV, fig. 2), dont l'une *a b* doit être un peu large; on y introduit un entonnoir (fig. 3), qu'on assujettit au moyen d'une bourse de caout-chouc coupée par le bas, et serrée hermétiquement autour du col du flacon; tandis que son orifice supérieur l'est également autour d'un rétrécissement pratiqué au-dessous de l'entonnoir. On ferme l'autre tubulure avec un bon bouchon de liége, dans lequel a été adapté préalablement un tube de verre recourbé. Le tout est disposé comme l'indique la fig. 4. Ce tube est réuni avec deux ou plusieurs autres par le moyen de petites bourses en caout-chouc ouvertes aux deux bouts, dans lesquelles on introduit les tubes, et qu'on attache ensuite de manière qu'ils ferment bien. On glisse dans l'enton-

noir une baguette de bois, qui descend jusqu'au fond du flacon. Cet appareil sert pour le dégagement de l'acide.

On le combine avec l'eau dans une chaudière de cuivre (fig. 8, A), qui doit être bien étamée en dedans. Au fond de cette chaudière est un trou, dans lequel se trouve soudée une douille en cuivre *d*, longue de deux pouces, sur six à huit lignes de diamètre. On adapte à cette douille un bon bouchon de liége, préalablement trempé dans de la cire fondue, et qu'on y enfonce à coups de battoir. Ce bouchon a dû être percé d'avance d'un trou par lequel on fait passer le manche d'une fourchette en fer (fig. 5), qu'on frotte avec un peu de suif avant de l'introduire, et qui entre à frottement de manière à interdire tout passage à l'eau. Sur les dents de la fourchette, qui se trouve dans la chaudière, on place un volant (*e*) de cuivre étamé. Au point *d* s'adapte une petite poulie mécanique (*f*), qui est placée en dehors sous la chaudière, et qui est retenue par un petit écrou. Le tout ensemble représente ce qu'on voit dans la fig. 8.

On pose la chaudière sur un support en bois (fig. 7, *dddd*), à la surface duquel une corde, embrassée par une grande roue (*ccc*), met en mouvement la petite poulie située sous le fond de la chaudière, de manière que le volant renfermé dans celle-ci tourne avec rapidité sur lui-même. En *aa* sont des charnières qui permettent, quand on n'emploie pas l'appareil, de le ployer en deux pour qu'il occupe moins de place. En *b* est une vis à l'aide de laquelle on peut à volonté rapprocher la grande roue de la chaudière ou l'en éloigner, de manière à tendre ou relâcher la corde. La fig. 8, B représente une cloche de cuivre étamé (1), ayant la même hauteur que la chaudière, mais d'un diamètre un peu plus petit, afin qu'on puisse aisément la faire entrer dedans. Son fond

(1) Elle peut être aussi en fer-blanc; mais alors on n'obtient jamais l'eau saturée d'acide carbonique parfaitement exempt de fer.

est en *a b*, et elle est ouverte en *e f*. Elle doit être ajustée de manière que, quand elle se trouve dans la chaudière, son fond *a b* plonge d'une ou de quelques lignes au-dessous de la surface de l'eau. Son couronnement *a f c b* sert, non-seulement à soutenir le tube recourbé *c b*, au moyen duquel le gaz est amené sous la cloche, et qui sans cela se romprait facilement; mais encore à empêcher que, la cloche s'enfonçant davantage pendant que l'eau tourne sur elle-même, le liquide ne coule sur son fond, et que, présentant ainsi une plus grande surface à l'air, il ne perde une partie du gaz dont il venait de se charger.

Lorsqu'on veut combiner de l'eau avec du gaz acide carbonique, on verse dans la chaudière de l'eau mêlée avec un sixième de son poids de glace pilée, jusqu'à ce que le liquide en remplisse la partie cylindrique; ensuite on plonge la cloche dans la chaudière, de manière qu'elle soit complètement pleine d'eau. Cela fait, on remplit le flacon (fig. 2), au quart, de calcaire grossièrement concassé ou de marbre réduit en poudre fine, et on verse ensuite, par l'entonnoir, de l'acide sulfurique étendu de six à huit parties d'eau. Cet acide s'empare de la chaux, avec laquelle il forme du gypse, et chasse l'acide carbonique, qui se dégage à l'état de gaz, en faisant effervescence. Comme le gaz qui sort le premier entraîne l'air atmosphérique du flacon, on ne le recueille pas. Plus tard, l'extrémité libre du tube de dégagement est adaptée, par le moyen d'un bouchon de liége, dans l'ouverture *c b* de la cloche (fig. 8), et on l'y fixe de la même manière qu'au flacon. On verse alors peu à peu de l'acide sulfurique par l'entonnoir (qui ne peut pas laisser échapper de gaz, parce que son orifice inférieur est couvert, au fond du flacon, par la masse liquide), en ayant soin de bien remuer le mélange, au moyen de la baguette en bois et de l'entonnoir mobile, afin que l'acide puisse agir uniformément sur le carbonate calcique. Il est bon de faire traverser au gaz acide carbonique un flacon intermédiaire rempli d'eau, dans lequel il dépose

les particules d'acide sulfurique et de gypse qu'il entraîne en se dégageant, ce qui fait qu'il arrive plus pur dans la cloche. A mesure que le gaz se dégage, la cloche s'élève; et dès qu'elle est montée assez pour que son bord inférieur ne soit plus qu'à environ un demi-pouce de la surface de l'eau, on commence à faire tourner la roue, pour mettre en mouvement le volant contenu dans la chaudière, et remuer l'eau de manière qu'elle présente toujours une nouvelle surface au gaz. La glace la refroidit jusqu'à zéro, ou quelques degrés au-dessus, diminue ainsi le volume du gaz qu'elle absorbe, et fait qu'elle peut en prendre davantage. Pendant l'action du volant, la cloche descend, tant par l'absorption du gaz que par le mouvement central de l'eau, qui chasse cette dernière vers le bord supérieur de la chaudière, raison pour laquelle ce bord doit être replié en dedans, comme l'indique la fig. 8, pour empêcher que l'eau ne déborde.

Un manche, garni d'une corde attachée à la cloche (fig. 8), sert, non-seulement à retenir celle-ci et à empêcher ainsi que l'eau ne passe par-dessus les parois latérales pendant l'action du volant, mais encore à tenir la cloche droite quand elle s'élève pendant le dégagement du gaz, but dans lequel il doit être garni d'un petit poids à son autre extrémité. Quand la cloche ne s'enfonce plus, on cesse de tourner, et on laisse sortir le fluide aériforme qui n'a point été absorbé : c'est un mélange de gaz acide carbonique et d'air atmosphérique provenant de l'eau et de l'appareil.

On dégage ensuite une plus grande quantité de gaz par le moyen de l'acide sulfurique; la cloche monte de nouveau, et l'on met l'eau en mouvement. On recommence ainsi quatre ou cinq fois de suite, en ayant soin chaque fois de faire sortir l'air qui n'a point été absorbé. Lorsqu'enfin, après un long tournoiement, la cloche refuse de s'enfoncer davantage, et qu'elle est encore pleine de gaz, à moitié ou aux deux tiers, l'eau se trouve saturée. Si toutes les jointures ont été bouchées hermé-

tiquement (1), et que l'expérience ait été conduite avec la circonspection nécessaire, cette eau contient un volume de gaz égal au sien, tous deux mesurés au point de congélation ou à la température que le liquide avait acquise. On la verse alors dans des bouteilles froides, qu'on a préalablement remplies de gaz acide carbonique, sans quoi elle deviendrait moins saturée, parce qu'il s'en évapore une petite portion pendant la transvasation. Cependant, cette perte est si peu considérable, qu'on peut n'y avoir point égard quand on opère en grand. Lorsqu'on met l'eau en bouteilles, il faut se servir d'un robinet un peu large, afin que le liquide coule rapidement; il doit aussi descendre jusqu'au fond de la bouteille, précaution nécessaire pour prévenir la perte de gaz occasionnée par le mouvement violent de l'eau, qui aurait lieu nécessairement si on faisait couler l'eau le long des parois du vase, ou si on la laissait tomber par filet au milieu. Au reste, je renvoie aux principes que j'ai développés précédemment par rapport au mélange des gaz avec l'eau, et qui démontreront combien il est nécessaire que le gaz acide carbonique soit pur, surtout vers la fin de l'opération.

L'eau saturée de gaz acide carbonique a une saveur agréable, piquante et faiblement aigrelette. Elle rougit le papier de tournesol, précipite l'eau de chaux, et perd tout son acide quand on la fait bouillir, ou qu'on la place sous le récipient de la machine pneumatique. Sa pesanteur spécifique est de 1,0015. On la nomme com-

(1) Si les joints ne sont pas bien bouchés, de l'air atmosphérique s'introduit et se mêle avec le gaz pendant que le volant tourne, le gaz acide carbonique se trouvant dilaté dans l'intérieur, parce que l'on retient la cloche, afin d'empêcher l'eau d'être chassée dehors par le mouvement central. Dans ce cas, l'eau ne peut jamais se saturer d'acide carbonique, quoique la cloche ne s'abaisse plus pendant le mouvement gyratoire du liquide. De l'air peut aussi entrer de cette manière par l'entonnoir qui sert à introduire l'acide sulfurique, quand le mélange gypseux contenu dans le flacon est trop liquide.

Digitized by Google

munément *eau gazeuse*. Une eau préparée de la sorte à zéro, et qu'on chauffe jusqu'à +10 degrés dans une bouteille bien bouchée, laisse échapper une partie de son acide carbonique avec effervescence, lorsqu'on enlève le bouchon. Si on la fait geler, l'acide se condense dans la portion non congelée, jusqu'à ce qu'enfin celle-ci venant à se solidifier aussi, il s'échappe sous la forme de gaz et brise le vase. Une eau faiblement chargée d'acide carbonique peut se congeler sans perdre son gaz, lorsque le vase est capable de le supporter. Divers métaux, le fer surtout, se dissolvent en petite quantité dans l'eau gazeuse, aux dépens de l'oxigène du liquide.

Dans plusieurs contrées de l'Europe, en Allemagne surtout, on trouve des eaux naturellement chargées d'acide carbonique, qui contiennent, en outre, des carbonates alcalins et terreux, du carbonate de fer ou de manganèse, et plusieurs autres sels étrangers : telles sont les eaux de Pyrmont, de Fachingen, de Selters, et, comme je l'ai dit plus haut, celles de beaucoup d'endroits où se voient des restes d'anciens volcans éteints. En ajoutant à de l'eau gazeuse, préparée par le procédé qui vient d'être décrit, les sels que ces eaux contiennent, et dans les mêmes proportions, on obtient des eaux minérales artificielles, qui ressemblent parfaitement aux naturelles, sous le point de vue médical.

Les boissons spiritueuses qui moussent quand on les transvase, contiennent de l'acide carbonique, qui s'en dégage par une lente effervescence : telles sont la bière, et le vin de Champagne. L'acide carbonique s'y est développé par la fermentation, et il y est retenu par les parois et le bouchon des bouteilles. Ces liqueurs moussent en pétillant encore davantage lorsqu'on y ajoute du sucre, ce qui provient de l'air contenu dans les pores du sucre, qui en se dégageant entraîne de l'acide carbonique, mais surtout de la tendance qu'a cet acide à reprendre la forme gazeuse à la surface des corps solides plongés dans l'eau qui le tient en dissolution.

Digitized by Google

Le phénomène produit par le dégagement de l'acide carbonique était connu des Anciens sous le nom d'*effervescence*, et rangé par eux au nombre des plus importans. Black fit voir qu'il est dû au dégagement d'une espèce de gaz, auquel il donna le nom d'*air fixe*, parce qu'il avait trouvé qu'il existait à l'état solide dans divers corps. Bergmann prouva que ce gaz est un acide, et l'appela *acide aérien;* il inventa la manière de le combiner avec l'eau, et fit connaître en grande partie sa manière de se comporter avec les alcalis, les terres et les métaux.

L'acide carbonique est composé, d'après les expériences de Saussure, de 27,36 parties de carbone et 72,64 d'oxigène. Quand le gaz oxigène se convertit en gaz acide carbonique, il ne change point de volume. Ce dernier contient donc un volume égal au sien de gaz oxigène. On peut donc calculer la composition de l'acide carbonique d'après sa pesanteur spécifique, parce que ce qu'il pèse de plus que le gaz oxigène doit être du carbone. On trouve, d'après cela, que cet acide contient 72,35 parties d'oxigène; ou que, pour leur donner naissance, 100 parties de carbone en absorbent 261,66 d'oxigène. Il n'est pas possible de déterminer exactement combien ces proportions font en volumes. Quelques-chimistes admettent deux volumes, un de chaque corps, qui se sont condensés de moitié. Nous admettons ici de préférence, d'après des motifs que je développerai en exposant la théorie des proportions chimiques, que le gaz acide carbonique est composé d'un volume de carbone gazéiforme et de deux volumes de gaz oxigène, et que ces trois volumes se sont réduits à deux par la condensation.

Sa capacité de saturation est de 36,175, c'est-à-dire qu'il contient deux fois autant d'oxigène que la base qui le neutralise.

2. *De l'acide oxalique.*

L'*acide oxalique* a été découvert par Scheele. La

nature le forme dans certaines plantes, et on peut le produire artificiellement, en faisant bouillir des substances animales ou végétales avec de l'acide nitrique étendu. La nature nous l'offre, tantôt à l'état de liberté, comme dans les poils du pois chiche (cicer arietinum), d'où il suinte peu à peu lorsqu'on en coupe l'extrémité; tantôt combiné avec la potasse, et constituant un sursel, comme dans l'alléluia (oxalis acetosella). Ce sel cristallise par l'évaporation ménagée du suc de la plante, et porte le nom de *sel d'oseille*. Pour en tirer l'acide, on le fait dissoudre dans de l'eau chaude, et l'on verse de la dissolution de carbonate potassique dans la liqueur jusqu'à ce qu'il ne se fasse plus d'effervescence, c'est-à-dire jusqu'à ce que l'acide libre du sel soit parfaitement saturé. Alors on ajoute de la dissolution d'acétate plombique, tant qu'il s'y fait un précipité. L'acide acétique se combine avec la potasse du sel d'oseille, tandis que l'acide oxalique produit, avec l'oxide plombique, un sel blanc et insoluble dans l'eau, qui se rassemble au fond du vase. On filtre le mélange, on lave bien le sel plombique avec de l'eau chaude, sur le filtre, puis on le fait sécher dans du papier gris. Cent parties d'oxalate plombique sec sont alors mêlées avec 33 parties d'acide sulfurique pesant 1,85, qu'on a préalablement étendues de dix fois autant d'eau, et avec lesquelles on les laisse en digestion pendant vingt-quatre heures, en remuant souvent. L'acide sulfurique s'empare de l'oxide plombique, avec lequel il forme un sulfate insoluble, et l'acide oxalique reste en dissolution dans l'eau; on peut le faire cristalliser par l'évaporation. Dès qu'une partie de cet acide est cristallisée, on évapore de nouveau l'eau-mère, qui donne encore des cristaux, et l'on continue de même jusqu'à ce qu'elle soit totalement épuisée. De cette manière on obtient l'acide pur. Cependant, il faut toujours s'assurer qu'il ne contient pas d'acide sulfurique, dont une petite quantité peut se trouver mêlée avec lui quand on n'a pas exactement observé, en décomposant le sel plombique, les proportions

requises de cet acide. Pour cela, on laisse tomber une goutte de chlorure barytique dans une petite quantité d'acide oxalique; s'il ne se fait pas de précipité, ou si celui qui se forme est soluble dans l'acide nitrique, l'acide était exempt d'acide sulfurique. Dans le cas contraire, on doit le mettre en digestion avec une certaine quantité d'oxalate plombique.

Le procédé qu'on suit le plus ordinairement pour préparer l'acide oxalique, consiste à décomposer le sucre par l'acide nitrique. On fait dissoudre quatre parties de sucre dans vingt-quatre d'acide nitrique pesant 1,220; on chauffe la dissolution, dans une cornue, jusqu'à ce que l'acide commence à se décomposer, et on la tient à cette température tant qu'il se dégage du gaz. Le sucre perd une partie de son carbone, qui, se combinant avec l'oxigène de l'acide nitrique, se convertit en acide carbonique, lequel se dégage avec le gaz oxide nitrique, qui est également produit aux dépens de l'acide nitrique. Le reste des élémens du sucre s'oxide aux dépens de l'acide nitrique, et produit un mélange de deux acides végétaux, l'acide malique et l'acide oxalique. Aussitôt qu'il ne se dégage plus de gaz dans la cornue, on la retire du feu, et on la laisse refroidir; l'acide oxalique cristallise peu à peu, tandis que l'acide malique reste en dissolution. Après avoir enlevé les cristaux, on évapore de nouveau la liqueur, qui en donne encore d'autres. L'eau-mère épaisse qui reste à la fin est regardée généralement comme de l'acide malique; mais elle contient, en outre, beaucoup d'acide nitrique et un peu moins d'acide oxalique. Si l'on y ajoute six parties d'acide nitrique, et qu'on la laisse en digestion, une grande partie de l'acide malique peut encore se convertir en acide oxalique. Cependant les cristaux que l'on obtient ne sont pas purs; l'eau-mère qui les pénètre, les colore quelquefois en jaune, et ils contiennent de l'acide nitrique. C'est pourquoi on les laisse tomber en efflorescence dans un endroit dont la température soit douce : la plus grande partie de l'acide nitrique se dissipe

Digitized by Google

ainsi, avec l'eau de cristallisation; ensuite on les redissout dans l'eau, et on les fait cristalliser. Il faut répéter une fois ou deux encore cette opération, lorsqu'on veut être parfaitement certain de la pureté de l'acide. Si l'on n'agit point ainsi, le bouchon du flacon dans lequel on conserve l'acide, jaunit peu à peu, comme s'il avait été attaqué par l'acide nitrique. Deux onces de sucre donnent environ six gros d'acide oxalique. On peut en obtenir davantage du bois, de la colle, de la soie, des poils, et de plusieurs autres substances animales et végétales; mais il est moins pur.

Les cristaux de l'acide oxalique sont des prismes accumulés, quand l'acide cristallise rapidement, mais représentent des tables plus ou moins épaisses lorsqu'ils se sont formés avec lenteur. Ils perdent leur eau de cristallisation à l'air libre, tombent en poussière, et pèsent alors 0,28 de moins qu'auparavant. Cependant l'acide effleuri contient encore beaucoup d'eau : lorsqu'on le mêle avec cinq fois son poids d'oxide plombique calciné depuis peu, et bien broyé, en arrosant d'eau le tout, l'acide se combine avec l'oxide, et abandonne son eau, qui s'évapore pendant la dessiccation de la masse.

On trouve de cette manière que, sur 100 parties d'acide oxalique, il n'y en a pas tout-à-fait 58 qui se combinent avec l'oxide plombique, et que par conséquent un peu plus de 42 étaient constituées par de l'eau. Or, les deux tiers ou 28 parties de cette eau étaient de l'eau de cristallisation, dont on aurait pu débarrasser l'acide, sans avoir recours à un oxide étranger. Mais il n'en est pas de même des 14 autres, qu'il était impossible d'en dégager sans les échanger contre un autre corps oxidé pour lequel l'acide eût eu plus d'affinité.

Nous ne connaissons donc pas plus l'acide oxalique à l'état anhydre que l'acide chlorique ou l'acide nitrique, et celui qui a subi l'efflorescence est de l'acide aqueux contenant 20 pour cent d'eau. Il a une saveur très-aigre, et agace les dents. Un grain de cet acide, dissous dans une demi-pinte d'eau, suffit pour rougir fortement la

teinture de tournesol. Par lui-même, il n'est pas volatil; mais lorsqu'on le chauffe fortement dans des vaisseaux ouverts, leur surface extrême se couvre d'une couche mince de cristaux déliés, qui sont de l'acide oxalique sublimé, probablement sans eau de cristallisation. Il se décompose par la distillation, et donne une eau acide, qui ne cristallise pas; mais il ne fournit point d'huile, et se sublime en partie sans avoir éprouvé d'altération. 11 $\frac{1}{2}$ parties d'acide oxalique en exigent 100 d'eau à + 15 degrés pour se dissoudre, et la solution a une pesanteur spécifique de 1,045. Les cristaux se brisent en crépitant, à mesure qu'ils se dissolvent. Quand l'acide contient de l'acide nitrique, il se dissout dans le double de son poids d'eau. Sa solution saturée dans l'eau agit comme poison sur l'économie animale, lorsqu'on la prend à l'intérieur. Il est soluble aussi dans l'alcool. Si on l'introduit dans du gaz chlore, après l'avoir fait effleurir, il absorbe ce gaz, d'après Dœbereiner, et produit avec lui une masse solide blanche, que l'eau décompose sur-le-champ, avec formation d'acide carbonique et d'acide hydrochlorique.

L'acide oxalique a tant de rapports avec les acides végétaux, par toutes ses propriétés, qu'en se guidant d'après cette analogie, on serait tenté de le ranger parmi les acides à radical composé. Il n'appartient pourtant point à cette classe, puisqu'il ne contient que du carbone et de l'oxigène. Mais si, à sa ressemblance avec les acides dont le carbone et l'hydrogène font la base, on ajoute encore son origine végétale, il ne peut qu'appartenir à la même classe que ces acides.

Dans l'analyse de cet acide, que j'ai faite avec le plus grand soin, j'y avais trouvé 33,222 parties de carbone, 66,534 d'oxigène et 0,244 seulement d'hydrogène, c'est-à-dire un quart pour cent. Comme, en outre, le carbone y est combiné avec les trois quarts de la quantité d'oxigène qu'il contient dans l'acide carbonique, il m'avait paru que les propriétés de l'acide oxalique, qui surpasse de beaucoup l'acide carbonique sous le rapport des af-

Digitized by Google

finités, ne pouvaient être expliquées que par un radical composé, quelque faible que fût la quantité d'hydrogène.

Dulong, qui s'est occupée aussi de cet objet, s'en est fait une tout autre idée. Il considère l'acide effleuri, dans lequel je vois de l'acide oxalique aqueux, comme le véritable acide oxalique, dans lequel de l'hydrogène et de l'acide carbonique sont combinés ensemble pour produire une espèce d'hydracide. L'acide carbonique y joue, suivant lui, le rôle d'un corps halogène, par exemple, celui du chlore ou du soufre dans l'acide hydrochlorique ou dans l'acide hydrosulfurique. Cet hydracide se combine avec quelques bases salifiables, la chaux, par exemple, sans se décomposer; et ce que je considère comme de l'oxalate calcique avec de l'eau de cristallisation, serait, dans cette hypothèse, la combinaison anhydre de la chaux avec cet hydracide. D'autres bases (qui forment des oxalates sans eau de cristallisation) sont décomposées par l'acide; l'hydrogène se combine avec l'oxigène de la base et forme de l'eau, tandis qu'il se produit une combinaison de l'acide carbonique avec le métal, dans laquelle n'entre pas du tout d'hydrogène. Je reviendrai plus au long sur ces idées de Dulong quand je traiterai des sels.

En expliquant ces phénomènes par les idées généralement reçues, il s'ensuit que ce que nous avons considéré comme l'acide oxalique anhydre, et non susceptible d'être mis à nu, doit être une combinaison de carbone avec les trois quarts de l'oxigène contenu dans l'acide carbonique, sans nulle trace d'hydrogène. Comme il est rarement possible d'employer pour une analyse des matériaux tellement exempts d'eau, qu'on n'en puisse point soupçonner une quantité correspondante à la proportion insignifiante d'hydrogène que j'avais trouvée dans l'acide oxalique, je cherchai une autre voie pour m'en convaincre. Van Mons avait découvert que, quand on ajoute de l'acide oxalique à une dissolution d'or, et qu'on chauffe le mélange, il se dégage du gaz acide

carbonique et il se précipite de l'or. Lorsqu'un poids donné d'acide oxalique est décomposé de cette manière par une dissolution d'or, l'hydrogène qu'il contient doit réduire aussi une certaine quantité d'or, et il suit de là, par le calcul, que l'acide oxalique, en supposant qu'il contienne un quart pour cent d'hydrogène, doit réduire un treizième d'or de plus que s'il n'était composé que de carbone et d'oxigène. Or, ces expériences donnèrent pour résultat que la quantité d'or réduit correspondait exactement à une composition telle de l'acide oxalique, qu'il ne contînt pas d'hydrogène; cet acide résulte donc de deux volumes de carbone et trois d'oxigène, ou, en poids, de 66,24 parties d'oxigène et 33,76 de carbone, sans hydrogène; c'est-à-dire que 100 parties de carbone se combinent avec 196,20 parties d'oxigène pour le produire.

Nous ne pouvons point expliquer pourquoi l'acide oxalique surpasse tant en affinité l'acide carbonique, qui contient plus d'oxigène que lui; mais nous voyons que cette circonstance doit tenir aux mêmes causes qui, parmi les produits de la nature organique, donnent lieu à des combinaisons de mêmes élémens dont les affinités présentent de grandes différences, quoiqu'il n'y en ait que de très-faibles dans les proportions de ces mêmes élémens. Je traiterai cette question plus en détail dans la chimie organique.

Dœbereiner a proposé de remplacer la dénomination d'acide oxalique par celle d'*acide carboneux*. Mais il est évident que, par ses propriétés, l'acide carbonique se trouve, relativement à l'acide oxalique, dans un tout autre rapport que les acides sulfurique et phosphorique, par exemple, à l'égard des acides sulfureux et phosphoreux. Je ne puis donc approuver ce changement de nom.

Lorsqu'on expose à une température élevée des combinaisons de l'acide oxalique avec des oxides métalliques qui ne retiennent pas l'oxigène avec force, il se dégage du gaz acide carbonique, et le métal reste réduit. D'au-

Digitized by Google

tres oxalates donnent un mélange de gaz acide carbonique et de gaz oxide carbonique, et la base reste, soit au maximum d'oxidation et pure, soit à l'état de carbonate, soit réduite à un moindre degré d'oxidation.

Les oxalates deviennent ordinairement, pour quelques instans, gris ou bruns au moment où commence leur décomposition; ce qui prouve que, sans le secours du feu, il est rarement possible de débarrasser les sels des matières organiques qui peuvent s'y trouver mêlées, et qu'il ne faut qu'une très-petite quantité de ces matières pour produire l'effet dont il s'agit.

Si l'on verse de l'acide sulfurique concentré, surtout celui de Nordhausen ou l'acide fumant, sur de l'acide oxalique cristallisé ou sur des oxalates, et qu'on chauffe le mélange, ces corps se décomposent, d'après Dœbereiner, et des gaz acide et oxide carboniques se dégagent avec effervescence. Ce phénomène tient à ce que l'acide oxalique ne saurait subsister à l'état d'isolement, et que dès qu'il est séparé de sa base ou de son eau, par un acide plus puissant, sans pouvoir se combiner avec un autre corps oxidé, il se réduit en gaz acide carbonique et gaz oxide carbonique, qui se dégagent à volumes égaux. Lorsqu'on fait digérer de l'acide oxalique avec un suroxide métallique, il se dégage du gaz acide carbonique, et se forme un oxalate métallique. Ajoute-t-on un acide quelconque, tout l'acide oxalique se trouve décomposé.

En chimie, l'acide oxalique est remarquable à cause de son affinité pour la chaux, avec laquelle il forme un sel très-peu soluble. Aussi l'emploie-t-on tant comme réactif, pour reconnaître la présence de la chaux, que quand il s'agit de l'extraire dans une analyse.

Sa capacité de saturation est de 22,08. Il contient trois fois autant d'oxigène que l'oxide par lequel il est neutralisé; c'est-à-dire que l'oxigène de la base est en quantité précisément suffisante pour produire de l'acide carbonique avec l'acide oxalique.

3. *Du gaz oxide carbonique.*

Le gaz *oxide carbonique* (*gaz oxide de carbone*) a été découvert par Priestley, qui l'obtint en faisant rougir de l'oxide zincique, dans une cornue, avec du charbon en poudre, espérant trouver ainsi une preuve en faveur de l'existence du phlogistique. Mais Woodhouse reconnut bientôt après sa véritable composition, en constatant que, quand on fait passer du gaz acide carbonique dans un tube de fer rouge, sur du charbon, une partie de celui-ci s'oxide à ses dépens, et forme un gaz combustible particulier, qui résulte d'une combinaison de carbone avec moins d'oxigène qu'il n'y en a dans l'acide carbonique. Le gaz oxide carbonique occupe un volume exactement double de celui de l'acide d'où il a été tiré.

On obtient aussi ce gaz en faisant chauffer des oxides métalliques avec plus de charbon qu'il n'en faut pour les réduire. Mais le procédé qui en donne le plus, et qui en fournit le plus facilement, consiste à mêler trois parties de craie ou de marbre cassé en petits morceaux avec une partie de charbon de bois bien brûlé et pulvérisé, et à faire rougir le tout dans un appareil semblable à celui que j'ai décrit précédemment pour dégager le gaz oxigène du suroxide manganique. Ici l'acide carbonique est converti en gaz oxide carbonique par le charbon, et de la chaux caustique se trouve mise à nu. J'ai déjà dit qu'on peut également caustifier la baryte de cette manière.

Le gaz oxide de carbone est presque insoluble dans l'eau, qui n'en absorbe que 6 $\frac{1}{5}$ pour cent de son volume. Il n'a ni odeur ni saveur. Il est un peu plus léger que l'air atmosphérique; sa pesanteur spécifique s'élève à 0,9727. Il est inflammable, et brûle dans l'air atmosphérique avec une belle flamme d'un bleu clair, qui a plus d'éclat que celle de l'alcool. Mêlé avec du gaz oxigène et enflammé, il brûle lentement, et exige exactement la moitié de son volume de ce gaz pour brûler en

totalité. 100 mesures de gaz oxide carbonique et 50 de gaz oxigène en donnent 100 de gaz acide carbonique; d'où il suit que ces gaz se sont condensés d'un tiers de leur volume primitif. On voit aussi par-là qu'il faut que le volume du gaz oxigène soit exactement doublé pour que du gaz oxide carbonique résulte de sa combinaison avec le carbone. Si on mêle ce gaz avec une moindre quantité d'oxigène, et qu'on mette le feu au mélange, par le moyen de l'étincelle électrique, il brûle en partie; mais tout le gaz oxigène ne se trouve pas consumé, et le mélange peut être encore enflammé une ou deux fois de suite par de nouvelles étincelles électriques plus fortes. Si on le mêle avec de l'air atmosphérique, dans un vase allongé, par exemple, dans un eudiomètre à hydrogène, et qu'on l'enflamme par l'étincelle électrique, il brûle faiblement, de manière qu'on voit une flamme bleue descendre lentement dans le vase. L'éponge de platine détermine aussi cette combinaison à la température ordinaire de l'atmosphère. La combustion du gaz oxide carbonique dans l'oxigène n'est point accompagnée de formation d'eau, de sorte que ce gaz ne contient pas d'hydrogène. Si on le mêle avec du gaz hydrogène, et qu'on fasse passer le mélange à travers un tube de verre rougi au blanc, ce tube noircit, à cause du charbon qui s'y dépose. Mêlé avec du gaz sulfide hydrique, et dirigé à travers un tube rouge, il dépose un peu de soufre.

Les animaux périssent sur-le-champ dans le gaz oxide carbonique, et les hommes qui ont essayé de le respirer sont tombés de suite sans connaissance. Il se forme toutes les fois que du charbon brûle sans recevoir la quantité d'oxigène nécessaire pour le faire passer à l'état d'acide carbonique. La petite flamme bleue que l'on aperçoit quelquefois au-dessus du charbon allumé dans nos fourneaux, provient de ce gaz, qu'un courant d'air quelconque chasse de l'intérieur du brasier, et porte à la surface, où il brûle.

Ce gaz ne contracte pas de combinaison avec les al-

calis, les terres, ni les oxides métalliques. Il n'éprouve non plus aucune altération quand on l'agite avec des acides, même les plus concentrés. Il résulte d'un volume de carbone et d'un volume d'oxigène, sans contraction, ou, en poids, de 43,32 parties du premier et 56,68 d'oxigène; c'est-à-dire que, pour lui donner naissance, 100 parties de carbone en absorbent 130,83 d'oxigène, la moitié de ce qu'il en faut pour produire l'acide carbonique.

De l'oxichloride carbonique.

Le gaz oxide carbonique peut se combiner avec le chlore; de là résulte un gaz particulier, dont la découverte est due à Jean Davy, qui lui a donné le nom impropre de *phosgène*, parce que les gaz qui le constituent ne s'unissent que sous l'influence immédiate de la lumière solaire. Je l'appellerai *oxichloride carbonique*.

Lorsqu'on mêle du gaz oxide carbonique avec un volume égal au sien de gaz chlore, et qu'on expose le mélange au contact immédiat des rayons du soleil, ces deux gaz se combinent ensemble, la couleur disparaît peu à peu, et, au bout de quelque temps, le mélange, qui est totalement décoloré, se trouve réduit à la moitié de son volume primitif. Il possède alors des propriétés tout-à-fait différentes; il a une odeur particulière, acide, piquante, qui ne ressemble point à celle du chlore; il irrite fortement les yeux, le nez et la trachée-artère. Mais il faut que les deux gaz qui le produisent soient exempts d'eau, sans quoi il se formerait de l'acide hydrochlorique et de l'acide carbonique, aux dépens de cette dernière. Le meilleur procédé, pour opérer le mélange des deux gaz, consiste à pomper l'air d'un ballon de verre, et à le remplir ensuite de gaz oxide carbonique amené par un tube de verre rempli dans toute sa longueur de chlorure calcique, qui absorbe toute l'humidité de ce gaz. On vide encore le ballon pour le débarrasser de l'air qui y était resté la première fois, et qui s'était mêlé avec le gaz. Cela fait,

Digitized by Google

on y introduit assez de gaz oxide carbonique pour l'emplir à moitié; puis on achève de le remplir avec du chlore gazeux, qu'on a fait également passer sur du chlorure calcique, pour le dessécher. On ferme la soupape, et on expose le ballon, pendant quelques instans, à la lumière du soleil. Lorsque le gaz a perdu sa couleur, on peut y ajouter encore une quantité de chlore gazeux équivalente au quart du volume du ballon, puis remplir celui-ci tout-à-fait de gaz oxide carbonique, et le remettre au soleil, sous l'influence duquel il se forme encore de l'oxichloride carbonique. Si l'on n'a pas de mesure exacte à sa disposition, le mieux est de mettre un léger excès de gaz oxide carbonique, parce que le caractère du produit n'en est point altéré.

Le gaz oxichloride carbonique a une pesanteur spécifique de 3,438. C'est donc un des gaz les plus pesans que l'on connaisse. L'alcool en absorbe jusqu'à douze fois son volume, ne le décompose point, et s'imprègne de son odeur, ainsi que de sa saveur. Au contraire, l'eau le décompose en peu d'instans : il se forme de l'acide hydrochlorique, qui est absorbé par l'eau; et si le volume du liquide n'était pas trop considérable, il reste un volume de gaz acide carbonique absolument semblable à celui que l'oxichloride carbonique occupait avant l'expérience.

Si l'on expose ce gaz à l'action des divers métaux, même de ceux qui n'exercent pas d'ailleurs de puissantes affinités, tels que l'arsenic et l'antimoine, il est décomposé par eux, et réduit à l'état d'oxide carbonique, parce que le chlore a plus d'affinité pour le métal que pour l'oxide; un chlorure métallique est le produit de l'expérience. Lorsqu'au contraire, le gaz agit sur des oxides métalliques, le résultat varie suivant la nature de ceux-ci : tantôt le gaz est absorbé en totalité, tantôt il se forme un chlorure métallique, et il reste un volume de gaz acide carbonique égal à celui de l'oxichloride carbonique.

Le gaz oxichloride carbonique ne détonne, ni avec l'hy-

drogène, ni avec l'oxigène; mais si on le mêle avec de l'hydrogène et de l'oxigène à la fois, et qu'on enflamme le mélange par le moyen de l'étincelle électrique, il se convertit en gaz acide carbonique et en acide hydrochlorique.

Quand on mêle ce gaz avec de l'ammoniaque gazeuse, un volume du premier en condense quatre de la dernière, et il se forme un double sel anhydre, avec excès d'ammoniaque, que l'eau décompose en produisant du chlorure ammonique neutre, qu'on peut séparer du carbonate ammonique et de l'ammoniaque en excès.

De l'oxichloride carbosulfureux.

Cette singulière combinaison a été découverte, en 1812, par Alex. Marcet et moi. Lorsqu'on verse dans un vaisseau incomplètement fermé un poids donné de sulfide carbonique avec seize fois autant d'un mélange d'acide nitrique et d'acide hydrochlorique, tous deux concentrés, le sulfide prend d'abord une teinte jaune-rougeâtre; puis il acquiert peu à peu davantage de consistance, avec une couleur plus claire; et au bout de deux à trois semaines, on le trouve converti en une masse blanche et cristalline, qui a l'apparence du camphre. On obtient plus rapidement ce composé, en exposant du sulfide carbonique à l'action du chlore gazeux humide. Lorsque le chlore est sec, il ne s'en forme pas, parce qu'alors le chlore se trouve absorbé par le sulfide carbonique, d'où l'on peut le dégager par la chaleur.

Cette masse blanche est une combinaison anhydre de chlore et d'oxigène, avec du soufre et du carbone. Elle a une odeur âcre, désagréable, et un peu analogue à celle du chlorure de soufre. Sa saveur est brûlante, puis acidule. Elle n'agit point sur le papier de tournesol sec; mais quand celui-ci est humide, elle le rougit avec force en peu d'instans. Elle fond par l'effet de la chaleur avec beaucoup de facilité, et cristallise par le refroidissement. On peut la distiller à une température élevée, sans qu'elle subisse aucune altération. Chauffée dans des

vaisseaux clos, elle se sublime sur leurs parois, absolument comme le camphre, et produit ainsi de petits cristaux incolores et limpides, qui semblent être des cubes. L'eau ne la dissout point, et quand on la fait chauffer avec ce liquide, elle le traverse en grande partie sous forme de vapeurs; tandis qu'une portion peu considérable se décompose, laissant des acides hydrochlorique et sulfureux en dissolution dans l'eau, et dégageant de l'acide carbonique sous forme gazeuse. Si on la laisse long-temps en contact avec l'eau, elle se décompose peu à peu, et l'eau devient acide.

Elle se dissout dans l'éther, l'alcool, les huiles grasses et volatiles, et le sulfide carbonique. Sa dissolution alcoolique a une saveur très-acide et extrêmement désagréable en même temps. Lorsqu'on la mêle avec une dissolution de nitrate argentique dans l'alcool, il ne se produit pas d'abord de précipité; mais, au bout de quelques instans, on voit s'en former un, qui augmente ensuite peu à peu. Si l'on plonge un morceau de zinc dans la dissolution alcoolique, le métal s'y dissout, avec dégagement d'un gaz qui exhale une odeur fétide insupportable. Quand on verse de l'eau dans la dissolution alcoolique, la plus grande quantité du corps que l'alcool tenait en dissolution se précipite. La potasse caustique dissout cette substance lentement et sans laisser de résidu : la dissolution contient de la potasse combinée avec de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique, et en outre du chlorure potassique. Si on fait passer ce composé sous forme de vapeurs sur du fer métallique rouge, il se décompose également, avec production de chlorure et de sulfure ferreux, pendant qu'un mélange gazeux d'acide carbonique et d'oxide carbonique se dégage.

Ce corps contient quatre volumes de chlore, deux d'oxigène, un de soufre et un de carbone. Il est composé, sur 100 parties en poids, de 64,96 chlore, 14,68 oxigène, 14,76 soufre, et 5,60 carbone. Il n'est pas facile de deviner comment ces quatre corps simples s'y

trouvent combinés. Ce qu'il y a de plus probable, c'est qu'il résulte d'une combinaison d'oxichloride carbonique avec une combinaison correspondante de soufre, à laquelle on pourrait donner le nom d'*oxichloride sulfureux*.

8. DE L'ACIDE BORIQUE.

La nature nous offre l'acide borique tant à l'état de liberté qu'en combinaison avec des alcalis ou des terres, particulièrement avec la soude. Cette dernière combinaison constitue le sel désigné dans le commerce sous le nom de *borax*. On trouve de l'acide borique libre dans l'île de Volcano, et aux environs de Toscana, à Sasso (d'où les minéralogistes l'ont appelé *sassolin*), dans des fossés et des marais, sur les revers de quelques hauteurs. Parmi ces fossés, le *lagone cerchiajo*, sur le *monte rotondo*, est le plus considérable, quoiqu'il n'ait que dix toises de long, sur sept de large. Autour de ces amas d'eau s'élèvent de la montagne des vapeurs qui, comme l'eau des marais eux-mêmes, contiennent de l'acide borique, mêlé avec du borate et du sulfate ammoniques, du vitriol de fer, du gypse et plusieurs autres sels. Le sol de tous les environs, principalement au bord des fossés, se couvre d'efflorescences salines, formées pour la plupart d'acide borique, mais contenant en outre des sels ammoniques, mêlés avec du borate et du sulfate aluminiques, ainsi qu'avec de l'oxide ferrique.

Ordinairement on tire l'acide borique du borax, en le faisant dissoudre dans quatre parties d'eau bouillante, filtrant la liqueur, et y ajoutant le quart de son poids d'acide sulfurique concentré : celui-ci se combine avec la soude, et produit du sel de Glauber, tandis que l'acide borique cristallise par le refroidissement. On le met égoutter sur du papier gris, on le redissout dans l'eau bouillante, et on le fait cristalliser de nouveau; cependant il contient encore de l'acide sulfurique, probablement à l'état de combinaison chimique. Pour l'en

Digitized by Google

débarrasser, on le fait fondre, à la chaleur rouge, dans un creuset de platine; puis on le redissout dans l'eau, et on le fait cristalliser.

Cet acide cristallise en écailles brillantes et grasses au toucher. Il n'a pas d'odeur. Sa saveur est faible et à peine acidule. Il rougit faiblement le papier de tournesol. A + 20 degrés, il exige 25,66 parties d'eau pour se dissoudre; mais il ne lui en faut que 2,97 à + 100 degrés. A la faveur de vapeurs aqueuses il peut être volatilisé, et sublimé en petite portion; mais, seul, il est fixe, et se fond, avant de rougir, en un verre susceptible de se dissoudre dans l'eau. Lorsque l'acide borique fondu, ayant repris la forme solide, éclate et se fendille, chaque fissure, suivant l'observation de Dumas, devient lumineuse un instant dans l'obscurité, au moment de sa production; ce qui paraît être un phénomène électrique, analogue à celui qu'on aperçoit lorsqu'on dédouble rapidement, dans un lieu obscur, une carte fendue à l'un de ses angles.

La pesanteur spécifique de l'acide borique fondu est de 1,83, et celle de l'acide cristallisé de 1,48. Il se dissout dans l'alcool, et la dissolution brûle avec une belle flamme verte : elle teint le papier de curcuma en brun, absolument comme ferait un alcali, et la couleur devient plus brune encore après l'évaporation de l'alcool. L'acide borique se volatilise avec les vapeurs de l'alcool, comme avec celles de l'eau, en sorte que l'alcool distillé en contient une quantité considérable. A la température ordinaire de l'atmosphère, c'est un des plus faibles acides que l'on connaisse; mais, à la chaleur rouge, il déplace la plupart des acides plus volatils que lui.

L'acide borique cristallisé est de l'acide aqueux avec de l'eau de cristallisation. Il perd cette dernière à une douce chaleur et s'effleurit : l'eau même qui est combinée avec lui à la manière d'une base, l'abandonne à une température peu élevée au-dessus de la précédente. Après qu'il a été fondu, il attire l'humidité de l'air, et se délite

dans des vaisseaux ouverts. 100 parties d'acide cristallisé contiennent 43,62 parties d'eau, dont la moitié en eau de cristallisation.

L'acide borique contient 100 parties de bore combinées avec 220,307 d'oxigène : c'est-à-dire que, sur 100 parties, il en contient 31,22 de bore et 68,78 d'oxigène. Il se combine avec les bases salifiables dans un si grand nombre de proportions, et y tient par de si faibles affinités, qu'il est difficile de déterminer lesquelles de ces combinaisons doivent être considérées comme neutres ou parfaitement saturées. Nous admettons cependant, et avec quelque probabilité, que le borax (borate sodique naturel), est une combinaison neutre de l'acide avec la soude, et dans ce sel la capacité de saturation de l'acide borique est d'un sixième de l'oxigène qu'il contient, c'est-à-dire de 11,468 : mais il y a aussi des borates dans lesquels l'oxigène de l'acide est à celui de la base comme 12, 6, 4, 3 et 2 : 1.

On emploie l'acide borique en médecine. Les anciens le désignaient sous le nom de *sel sédatif de Homberg*. L'acide borique naturel d'Italie sert à la fabrication du borax artificiel.

9. DE L'ACIDE SILICIQUE.

L'*acide silicique* (*silice*) est la substance qui abonde le plus dans la masse solide de notre planète. Il fait la base d'un grand nombre de minéraux, entre autres de la pierre à feu, du grès, du cristal de roche, de l'améthyste, de la calcédoine, de la cornaline, de l'agate, de l'opale, etc. Ses propriétés et la manière dont il se comporte avec les autres corps ont été examinées pour la première fois par l'immortel Bergman.

Cet acide est assez pur dans le cristal de roche, de même que dans le quartz laiteux, où il ne se trouve mêlé qu'avec une trace d'oxide ferrique, inappréciable souvent à la balance. Cependant on est presque toujours obligé, lorsqu'on veut l'employer dans des expériences chimiques, de le débarrasser de toutes les substances étran-

gères qui peuvent s'y trouver accidentellement mêlées. On l'obtient parfaitement pur, et dans le même temps au plus haut degré de division, en prenant le précipité qui se forme quand du gaz fluoride silicique est reçu dans de l'eau, le lavant une couple de fois, le séchant et le faisant rougir doucement, pour chasser jusqu'aux dernières traces de fluoride silicique. L'acide silicique est alors si léger, que le moindre souffle suffit pour le déplacer. Ordinairement on le tire des minéraux silicifères, par exemple, du quartz, du feld-spath, du sable et de plusieurs autres, en ayant recours au procédé suivant. On pulvérise le minéral; on le fait fondre avec quatre parties de carbonate potassique, ou bien on fond, dans un creuset de platine, parties égales de carbonate potassique et de carbonate sodique, qui entrent en fusion à une température peu élevée, et l'on ajoute peu à peu à la masse fondue le sable ou le minéral réduit en poudre. A mesure que ce dernier tombe dans cette masse, du gaz acide carbonique se dégage avec effervescence. On continue d'ajouter du minéral tant qu'il détermine ainsi de l'effervescence. Ensuite, la masse étant refroidie, on la dissout dans l'acide hydrochlorique étendu, qui s'empare tant de l'acide silicique que des alcalis; la liqueur est filtrée, puis évaporée à siccité. Quand la masse saline est parfaitement sèche, on l'imbibe d'acide hydrochlorique concentré, pour enlever les traces d'oxide ferrique et d'alumine qui peuvent s'y être déposées, et au bout d'une couple d'heures, on lave la masse acide avec de l'eau chaude. L'acide silicique reste sans se dissoudre. On le sèche bien, et on le fait rougir.

Dans cet état, il est blanc, pulvérulent, et rude au toucher. Il croque sous la dent. Il est absolument insoluble dans l'eau, les acides et la plupart des liquides. Sa pesanteur spécifique est de 2,66. A la chaleur la plus intense de nos fourneaux, il n'entre pas en fusion; mais à la flamme d'une lampe à esprit de vin soufflée avec du gaz oxigène, il se fond en un verre limpide et incolore.

On rencontre fréquemment l'acide silicique cristallisé

dans la nature. Sa forme la plus ordinaire est un prisme à six pans, terminé par une pyramide à six faces. Quelquefois le prisme manque, et les pyramides s'accouplent base à base.

L'acide silicique est susceptible de se dissoudre dans l'eau et dans les acides; mais il faut pour cela une réunion de plusieurs circonstances. Lorsqu'une fois cet acide a été desséché et rougi au feu, il est insoluble dans l'eau; jusque-là il est toujours susceptible de s'y dissoudre en petite quantité. Cependant sa solubilité varie aussi en raison de diverses circonstances. J'ai déjà fait remarquer précédemment que le sulfide silicique se dissout complètement dans l'eau, et qu'on peut obtenir ainsi une dissolution tellement chargée de silice, qu'elle devient gélatineuse après avoir été évaporée légèrement. Il se dissout de même une grande quantité de silice dans l'eau, lorsqu'on décompose du chloride silicique et du fluoride silicique par le moyen de l'eau. L'acide silicique ainsi obtenu se dissout continuellement quand on essaie de le laver avec de l'eau pure. Celui qu'on s'est procuré par la méthode précédente est complètement soluble, même après avoir été rougi, dans les dissolutions de carbonates potassique et sodique, quand on le fait bouillir avec elles. Si la dissolution est concentrée, elle se prend en gelée par le refroidissement. Lorsqu'on l'étend d'eau bouillante, l'acide silicique s'y maintient dissous, même après qu'elle s'est refroidie, et ce n'est qu'au bout de quelque temps qu'elle en laisse déposer un peu, si le carbonate alkalin en était saturé. Dans cette opération il ne se dégage pas d'acide carbonique. Cette manière de se comporter de l'acide silicique est demeurée inconnue jusqu'à ces derniers temps, malgré le grand nombre de manières dont on l'a traité dans les analyses minérales. Elle a été découverte par C. H. Pfaff, qui prit d'abord la silice ainsi dissoute pour une terre particulière. La nature semble employer ce moyen de dissolution, du moins pour dissoudre les grandes quantités d'acide silicique qui sont contenues dans les eaux ther-

males alcalines. Dans les eaux non alcalines, cet acide paraît être dissous par l'eau seule; car les eaux de toutes nos sources en contiennent, et assez souvent même il est la plus abondante des substances étrangères qu'on y rencontre. Ce n'est que par l'évaporation de l'eau, qu'on peut l'en séparer. Klaproth en a trouvé jusqu'à neuf grains sur cent pouces cubes dans la source chaude alcaline de Reikum, en Islande; les jets bouillans du Geyser déposent, autour du cratère, à mesure que l'eau se refroidit ou s'évapore, une incrustation d'acide silicique mêlé avec un et demi pour cent d'alumine et un demi pour cent d'oxide ferrique; enfin nous avons des motifs péremptoires pour conjecturer que la plus grande partie du cristal de roche (acide silicique cristallisé), et que toutes les agates et calcédoines se sont déposés d'une dissolution dans l'eau.

L'acide silicique peut se dissoudre dans les acides lorsqu'on l'a préalablement fait fondre ou calciné avec un alcali; la masse calcinée qui résulte de cette opération se dissout dans les acides, et plus particulièrement dans l'acide hydrochlorique. L'acide silicique se sépare de nouveau par l'évaporation, et la liqueur se prend d'abord en une gelée limpide et transparente, qui est si tenace, qu'on peut renverser le vase sans qu'il en tombe une parcelle. Cette gelée se fendille à mesure que l'eau s'en évapore, et devient semblable à une gomme sèche. Après la dessiccation complète, la masse représente une poudre blanche, désormais insoluble dans l'eau et les acides. En cet état, la silice contient une certaine quantité d'eau, qu'elle laisse échapper par la calcination; mais cette eau est toujours hygroscopique, et je n'ai jamais pu trouver qu'il existât une combinaison d'acide silicique avec l'eau correspondante aux acidés aqueux.

Il n'y a qu'un seul acide, l'acide hydrofluorique, dont je parlerai plus loin, qui dissolve l'acide silicique sec ou calciné.

L'acide silicique est composé de 48,04 de silicium et de 51,96 d'oxigène. Sa capacité de saturation varie,

comme celle de l'acide borique. Nous considérons comme ses combinaisons neutres, celles dans lesquelles sa capacité de saturation est d'un tiers de la quantité d'oxigène qu'il contient, c'est-à-dire de 17,32. Du reste, elle est quelquefois, dans les silicates, qui forment la plus grande partie du règne minéral, d'un sixième ou d'un quart, mais ordinairement d'un tiers, d'une moitié, ou même égale à la quantité d'oxigène de l'acide, sans que nous puissions dire réellement qu'une combinaison soit plus neutre que l'autre. La plupart de ces sels ont cela de particulier, que les acides forts ne peuvent point les décomposer par la voie humide. Il en est même beaucoup qui résistent à l'acide hydrofluorique, quoique d'ailleurs celui-ci dissolve toujours l'acide silicique, quand il se trouve à l'état de liberté.

L'acide silicique fait partie essentielle du verre, qu'on doit considérer comme un mélange de silicates potassique, sodique, calcique, et quelquefois ferreux et plombique, fondus ensemble. Je parlerai spécialement du verre et de sa composition en traitant du silicate sodique. L'acide silicique est aussi un des principaux élémens de la faïence et de la porcelaine, dont je traiterai à l'occasion de l'alumine. Enfin, il entre dans la composition des mortiers. Le cristal de roche, l'améthyste et l'opale, après avoir été polis, sont employés comme objets d'ornement, et compris parmi les pierres précieuses d'un rang inférieur. On polit aussi la calcédoine, la cornaline et l'agate dans différentes vues, par exemple, pour en faire des mortiers et des molettes d'une grande dureté.

B. DES OXACIDES A RADICAL COMPOSÉ.

Depuis que nous avons appris à connaître la différence qui existe entre les produits de la nature organique et ceux de la nature inorganique, comme aussi la manière différente dont leurs élémens sont répartis entre eux, nous avons trouvé que cette différence consiste principalement en ce que, *dans la nature inorganique,*

tous les corps oxidés ont un radical simple, tandis que les substances organiques sont composées d'oxides à radical composé. Dans les matières végétales, le radical est formé en général de carbone et d'hydrogène, tandis que, dans les matières animales, il l'est de carbone, d'hydrogène et de nitrogène. *Acide à radical composé* est donc une expression synonyme d'acide provenant d'une source organique, que d'ailleurs il tire son origine du règne animal ou du règne végétal.

Il n'arrive pas pour les acides d'origine organique, considérés d'une manière générale, que le même radical ait plusieurs degrés d'oxidation, qui augmentent dans des proportions multiples, semblables à celles que nous avons rencontrées dans les acides à radical simple. Bien loin de là, les combinaisons n'ont lieu que dans une seule proportion; et lorsqu'on veut ajouter ou retrancher de l'oxigène, le rapport entre les élémens des radicaux eux-mêmes change, de manière qu'il se produit un corps tout-à-fait nouveau. Cependant on ne peut presque rien dire de certain à cet égard; car il est encore très-peu de ces corps qui jusqu'ici aient été analysés avec la précision qu'on est en droit d'exiger. Parmi les acides analysés jusqu'à ce jour, les acides formique, citrique, succinique et gallique ont un radical dont la composition, parfaitement semblable sous le rapport des proportions réciproques des élémens, peut être représentée par un volume de carbone et un d'hydrogène. Or, si nous nous figurons ces deux volumes réunis en un volume unique de radical, la composition des quatre acides, calculée d'après les analyses dont je donnerai les résultats en traitant de chacun d'eux en particulier, peut être exprimée de la manière suivante :

	Volume du radical.	Volume de l'oxigène.
Acide formique	2	3
Acide citrique	1	1
Acide succinique	4	3
Acide gallique	3	1

Digitized by Google

Ces proportions indiquent par conséquent que nous sommes sur un terrain fort différent de celui d'où nous sortons, et que nous empiétons déjà sur le domaine de la chimie organique.

Au reste, le carbone et l'hydrogène peuvent se combiner en un grand nombre de proportions différentes, pour produire des radicaux d'acide. Ainsi, par exemple, le radical de l'acide acétique est composé de deux volumes de carbone et trois d'hydrogène, celui de l'acide tartrique de quatre volumes de carbone et cinq d'hydrogène, celui de l'acide mucique de trois volumes de carbone et cinq d'hydrogène, etc.

Le nombre des acides composés de carbone, d'hydrogène et d'oxigène est très-considérable; et comme on commence à appliquer aussi la dénomination d'acide aux corps qui possèdent les propriétés acides au plus faible degré, il est à présumer que ce nombre augmentera beaucoup lorsqu'après avoir approfondi toutes les parties de la nature inorganique on dirigera plus généralement ses recherches vers ceux de la nature organique. La première partie de ce manuel étant consacrée à la chimie inorganique, les acides à radical composé n'auraient point dû proprement y trouver place; mais comme l'étude de la chimie inorganique exige que l'on connaisse plusieurs d'entre eux, je ferai ici l'histoire des principaux.

Les *acides d'origine organique* se partagent, sous le rapport de leurs propriétés, en deux classes, les *forts* et les *faibles*.

Les *acides forts* ont en général une composition plus simple, avec une plus grande capacité de saturation; et soit qu'ils existent tout formés dans la nature organique, soit qu'on puisse les préparer avec ses produits, ils constituent toujours une seule et même substance chimique. Quelques-uns d'entre eux rivalisent avec les plus forts acides minéraux, relativement à l'énergie de leurs affinités; mais il est impossible de concevoir pourquoi l'un d'entre eux est plus fort que l'autre. Dans la nature inor-

Digitized by Google

ganique, l'affinité d'un acide tient principalement à son radical; ici, au contraire, les radicaux sont toujours les mêmes; leurs élémens sont seulement combinés ensemble dans des proportions variables, et de telle manière qu'on n'a pas de peine à s'apercevoir qu'aucun des élémens ne prend une part quelconque au degré d'affinité, celui-ci tenant à la modification particulière que le radical subit pendant la formation du corps oxidé dans la nature organique, et qui change lorsque ses élémens se combinent en d'autres proportions.

Les *acides faibles* ont une composition plus complexe, quoique le nombre de leurs élémens soit le même. Leur capacité de saturation est faible, et chacun d'eux est produit par des corps organisés différens, avec de petites nuances dans ses propriétés, de manière qu'ils présentent des différences correspondantes à celles des corps organisés eux-mêmes, et qui en font des espèces d'un même genre. Ainsi, par exemple, le tannin appartient à cette classe : quoique dépourvu de saveur acide, il a les mêmes caractères des acides, puisqu'il rougit le papier de tournesol, et qu'avec les alcalis, les terres et les oxides métalliques, il produit des sels particuliers, ayant plusieurs degrés de saturation. Mais chaque plante qui contient du tannin en fournit une espèce particulière; de sorte que le tannin de l'écorce de chêne, celui de l'écorce de quinquina, celui du kino, etc., sont autant d'espèces différentes d'un seul et même genre.

En général, lorsque, pour déterminer si un corps appartient à la classe des acides, on prend pour point de départ la manière dont il se comporte avec les alcalis, les terres et les oxides métalliques, on trouve qu'à l'exception de quelques bases salifiables végétales, il est à peine un seul des produits du règne végétal qui ne puisse être rangé à quelque titre parmi les acides, ou qui ne soit susceptible de se combiner avec les alcalis, les terres et les oxides métalliques, et de jouer le rôle d'un acide dans ces combinaisons.

Je vais décrire les plus remarquables des acides qu'on

Digitized by Google

rencontre partout sous la même modification, et j'indiquerai leur composition tant en volumes relatifs de leurs principes constituans qu'en parties centésimales, autant qu'elle est connue; mais, pour tout ce qui concerne les recherches théoriques sur les questions de savoir sous quel point de vue on peut envisager leur composition, et comment il se fait que des corps qui se rapprochent tant les uns des autres, relativement à leur composition numérique, présentent de si grandes différences dans toutes leurs autres propriétés, je renvoie à la partie dans laquelle je traiterai de la chimie organique.

Les acides à radical composé se rencontrent tout formés dans les corps organisés, ou ne se forment qu'après leur mort, ou enfin sont extraits de leurs produits. Ainsi, par exemple, l'acide acétique est produit par la fermentation, l'acide mucique et l'acide oxalique le sont par l'action de l'acide nitrique, l'acide acétique et les acides empyreumatiques par la distillation sèche, etc.; mais il arrive souvent qu'un de ces acides, que nous produisons ordinairement par le secours de l'art, se rencontre aussi dans la nature vivante.

1. *De l'acide acétique.*

L'*acide acétique* n'est formé que par des corps organisés; mais il peut naître d'un grand nombre de manières différentes. Ce qui en fournit le plus, c'est l'espèce de fermentation appelée *acide* ou *acéteuse*. Il résulte aussi de la distillation sèche des matières végétales et animales, ou de l'action des acides minéraux sur ces substances. Il est également un produit de la végétation, de la putréfaction du terreau dans des endroits marécageux, etc. Je reviendrai en temps et lieu sur ces divers points, et me bornerai ici à parler de la production de l'acide acétique dans son état de pureté parfaite.

L'acide ordinaire, qu'on désigne sous le nom de *vinaigre*, et qui doit sa naissance à la fermentation, est étendu d'une grande quantité d'eau, et mêlé avec

plusieurs substances végétales. On le débarrasse de ces dernières par la distillation; mais le vinaigre distillé contient encore beaucoup d'eau, dont il faut également le dépouiller. On le sature en conséquence avec un alcali, une terre ou un oxide métallique, on évapore la combinaison jusqu'à siccité, et on en chasse ensuite l'acide acétique par le moyen de l'acide sulfurique.

Je dirai comment on extrait l'acide acétique des produits de la distillation sèche du bois, quand je donnerai la description de ces produits.

Le moyen le moins dispendieux pour préparer l'acide acétique, consiste à prendre de l'acétate plombique parfaitement effleuri (connu dans le commerce sous le nom de *sel de Saturne*), à l'introduire dans une cornue de verre tubulée, à verser dessus les trois dixièmes de son poids, ou un peu moins, d'acide sulfurique, concentré, pesant 1,85, et à bien remuer la masse sur-le-champ avec un tube de verre, pour que l'acide et le sel soient en contact l'un avec l'autre sur tous les points. On a dû auparavant adapter un récipient sec à la cornue, boucher tous les joints avec de la vessie mouillée, et attendre que celle-ci soit presque sèche pour introduire le sel et l'acide. On établit ensuite la cornue sur un bain de sable, et on l'y tient à une température assez modérée pour que l'acide puisse bien distiller, sans que la masse placée au fond devienne empyreumatique. Afin d'accélérer la distillation, il est bon que la portion du corps de la cornue qui fait saillie hors du bain de sable, soit couverte d'un chapeau de carton, assez grand toutefois pour ne pas toucher au verre, et qui l'empêche d'être refroidi par l'air ambiant. Ces dispositions ont l'avantage que le gaz passe de suite dans le col de la cornue et s'y condense; et quand le couvercle de carton est bien arrangé, la distillation marche deux fois mieux à une température modérée que de toute autre manière. L'acide sulfurique, en se combinant avec l'oxide plombique, laisse échapper l'eau qui lui était unie chimiquement, et qui est reprise par l'acide acé-

tique, avec lequel elle passe dans le récipient. Cependant, quelques précautions qu'on prenne, l'acide acétique qu'on obtient est toujours mêlé d'un peu d'acide sulfureux, qui lui donne une odeur de soufre brûlé. On peut l'en débarrasser, en y ajoutant une petite quantité de suroxide plombique brun, dont l'oxigène excédant convertit bientôt l'acide sulfureux en acide sulfurique, lequel se combine ensuite avec l'oxide plombique, et produit un sel insoluble dans l'acide acétique. Si la première portion de suroxide plombique, après être passée du brun au blanc, n'a pas encore détruit l'odeur, on en ajoute une seconde, avec laquelle on agite bien l'acide. Dès qu'on s'aperçoit que l'odeur d'acide sulfureux a disparu, et que celle de l'acide acétique se manifeste pure et franche, on décante celui-ci de dessus l'oxide plombique, attendu que, par un plus long séjour, il enlèverait l'excès d'oxigène du suroxide plombique, et dissoudrait l'oxide. Si l'on veut se convaincre pleinement que l'acide ne contient plus de plomb, il faut le distiller encore une fois; mais cette précaution n'est pas nécessaire, quand on ne le destine qu'à être inspiré.

Lorsqu'on veut que l'acide acétique soit à son plus grand degré de concentration, il faut que le sel plombique dont on se sert pour l'obtenir, ait subi une efflorescence parfaite. On y parvient bien, en le laissant exposé à un air sec dont la température soit de + 30 à + 40 degrés; mais l'opération exige alors beaucoup de temps, et si l'on cherche à l'abréger par le secours de la chaleur, le sel se fond dans son eau de cristallisation, ce qui rend son effleurissement plus difficile encore, et l'expose à devenir empyreumatique. Le mieux est donc de recourir à une machine pneumatique, et de faire effleurir le sel plombique finement pulvérisé dans le vide, après y avoir placé un vase plat contenant de l'acide sulfurique concentré, suivant le procédé que j'ai déjà fait connaître précédemment (T. I, p. 96). Le sel perd alors son eau de cristallisation en vingt-quatre ou

Digitized by Google

tout au plus trente-six heures, et se réduit en une poudre fine et blanche. Si l'on croyait que l'efflorescence ne fût pas parfaite, on pourrait la compléter en exposant la poudre, pendant une heure encore, à l'air libre, sous une température de + 100 degrés; car alors elle ne peut plus entrer en fusion. Il convient aussi, quand on en est à la distillation, de ne pas mettre un excès d'acide sulfurique, parce qu'ordinairement cet excès est réduit en grande partie à l'état d'acide sulfureux par l'acide acétique.

On n'est pas plus parvenu encore à se procurer l'acide acétique exempt d'eau, qu'à obtenir les acides nitrique, chlorique et autres à l'état anhydre; et le plus grand degré de concentration que nous puissions lui faire acquérir, est celui dans lequel il ne contient strictement que la quantité d'eau équivalente à celle qui remplace un autre corps oxidé, quantité qui s'élève pour lui à 14,89 pour cent. Les procédés indiqués pour la préparation de l'acide acétique concentré, en général, tendent fréquemment à le priver de cette eau, sans laquelle il ne saurait subsister : aussi, dans tous ces procédés, y a-t-il une partie de l'acide lui-même qui se décompose, pour fournir l'eau nécessaire au reste; et ce qui demeure alors des principes constituans de la portion décomposée, forme un liquide particulier, spiritueux et combustible. Ce liquide, dont on doit la découverte à Chenevix, et qui porte le nom d'*esprit pyroacétique*, se mêle avec l'acide acétique.

Les procédés les plus ordinaires pour la préparation de l'acide acétique, qu'on trouve dans les manuels, sont les suivans :

1° On introduit de l'acétate cuivrique cristallisé dans une cornue de verre, et on en retire l'acide par la distillation. Ce sel contient à la vérité la quantité d'eau dont l'acide a besoin; mais cette eau s'évapore avant que la température soit arrivée au point où l'acide abandonne l'oxide cuivrique; elle est donc partie lorsque l'acide commence à se volatiliser, de manière

qu'il se forme à ses dépens de l'eau et de l'esprit pyroacétique. On trouve dans la cornue un mélange de charbon, d'oxide cuivreux, et de cuivre métallique; le col contient ordinairement un sublimé blanc ou verdâtre d'acétate cuivreux, et l'acide a souvent une teinte verdâtre, due à du sel de cuivre qui a passé avec lui.

2° On mêle du sulfate cuivrique anhydre avec de l'acétate plombique effleuri, et l'on distille le mélange. L'acide obtenu est ordinairement empyreumatique, et contient beaucoup d'acide sulfureux.

3° On mêle trois parties d'acétate sodique effleuri avec huit parties de sursulfate potassique rougi au feu, puis réduit en poudre fine, et l'on distille le mélange: on obtient ainsi un produit qui contient beaucoup d'acide sulfureux.

L'acide acétique aqueux concentré, qu'on appelle ordinairement *vinaigre de Westendorf* ou *vinaigre radical*, est incolore, et doué d'une saveur mordante, fortement acide. Il a une odeur particulière, piquante, acide, agréable et ranimante. De + 4 à + 5 degrés, il se prend en une masse cristalline, formée de larges lames; et lorsqu'en le distillant d'après le procédé décrit plus haut, on a soin de rafraîchir le récipient en l'entourant de glace, il cristallise ordinairement dans le récipient même, ainsi que dans le col de la cornue.

Sa pesanteur spécifique est de 1,063, quoique Richter prétende que quand on le mêle avec le double de son poids d'acide sulfurique concentré, et qu'on le distille ainsi, elle doit aller jusqu'à 1,07, et que lorsqu'on recueille séparément les dernières parties du produit de la distillation, elles ont une pesanteur de 1,08; mais ce dernier produit est empyreumatique, et demande à être redistillé sur de l'acétate sodique bien effleuri.

Pendant la discussion littéraire excitée, il y a quelques années, par l'assertion de Fourcroy, qui regardait les acides acétique et formique comme identiques, et durant laquelle on alléguait contre cette hypothèse la différence de pesanteur spécifique des deux acides, Gehlen

découvrit qu'un acide acétique doué d'une pesanteur spécifique plus considérable, exigeait assez souvent moins d'alcali pour sa saturation que celui qui pesait moins. Cette particularité fut attribuée à la quantité différente d'esprit pyroacétique, qui peut se former en proportions inégales dans les divers modes de préparation de l'acide. Cependant, les expériences de Mollerat l'ont fait rapporter depuis à une autre cause. En effet, l'acide acétique extrêmement concentré se condense par l'addition d'une certaine quantité d'eau, et acquiert par-là davantage de pesanteur spécifique; mais l'eau qu'on ajoute en sus de cette quantité, diminue la pesanteur spécifique. Voici quel est le résultat des expériences de Mollerat : un acide acétique aussi concentré que possible, et pesant 1,063, fut mêlé avec de l'eau en proportion toujours croissante, et pesé chaque fois. La table suivante, calculée d'après 110 parties d'acide contenant la quantité d'eau indiquée, fait connaître les proportions qu'on trouve par cette méthode.

acide acétique.	eau.	pesanteur spécifique.
110	0,0	1,0630
—	10,0	1,0742
—	22,5	1,0770
—	32,5	1,0791
—	43,0	1,0763
—	55,0	1,0742
—	66,5	1,0728
—	97,5	1,0658
—	108,5	1,0637
—	118,2	1,0630

Nous voyons d'après cela que la pesanteur de l'acide augmente jusqu'à 1,0791, et qu'à ce point il entre dans 100 parties d'acide $\left(\frac{32,5.100}{110}\right)=29,545$ parties d'eau. J'ai déjà dit précédemment que l'acide concentré, pesant 1,063, contient 14,89 pour cent d'eau: or 29,545 font presque le double de la quantité avec laquelle l'acide se combine d'une manière chimique, en dégageant du ca-

lorique. La première portion d'eau contient exactement un tiers de l'oxigène de l'acide acétique, comme nous le verrons dans la suite; et lorsqu'on en ajoute encore le double, l'eau et l'acide contiennent chacun une égale quantité d'oxigène. Ce que l'on ajoute d'eau en sus ne sert plus qu'à étendre l'acide, et diminue par conséquent sa pesanteur spécifique.

L'acide acétique s'enflamme aisément lorsqu'on le chauffe, dans des vaisseaux ouverts, jusqu'à le faire bouillir, et il brûle avec une flamme bleue, presque comme l'alcool. Il faut le conserver dans des vases bien clos, sans quoi il attire l'humidité de l'atmosphère et perd de sa force. Concentré, on ne l'emploie que comme moyen odoriférant, dans les temps d'épidémie et dans les cas de syncope. On le rencontre quelquefois dans le commerce sous le nom de *sel de vinaigre;* ce sel est ordinairement du sulfate potassique, dont on emplit de petits flacons, et dans les intervalles duquel on verse l'acide.

On a cru pendant quelque temps que le vinaigre ordinaire différait de l'acide acétique concentré. Aussi donnait-on alors au premier le nom d'*acide acéteux*. L'acide acétique est composé de 47,536 parties de carbone, 5,822 d'hydrogène et 46,642 d'oxigène. Sa capacité de saturation est d'un tiers de la quantité d'oxigène qu'il contient, c'est-à-dire de 15,547. On a cru qu'il entrait aussi du nitrogène dans sa composition, parce qu'on obtient quelquefois de l'ammoniaque par la distillation sèche des acétates; mais il est reconnu aujourd'hui que cet alcali provient de substances étrangères mêlées avec le sel. L'acide acétique ne se décompose qu'en très-petite quantité quand on le distille, ou qu'on le fait passer, sous forme de gaz, à travers un tube de verre rouge. Lorsqu'au contraire on lui fait traverser un tube de fer incandescent, ou qu'on distille un acétate, il éprouve une décomposition complète, et se convertit en eau, en acide carbonique, en gaz carbure d'hydrogène et surtout en esprit pyroacétique.

L'acide acétique sert de dissolvant pour plusieurs matières organiques, telles que le camphre, le gluten, les gommes résines, les résines, la fibrine du sang, le blanc d'œuf, etc.

2. *De l'acide tartrique.*

Scheele a le premier fait connaître la préparation de l'*acide tartrique*. On l'obtient du tartre, sursel composé d'acide tartrique et de potasse, qui se dépose dans le vin en fermentation. Voici quelle est la meilleure manière de le préparer :

On met du tartre purifié (*crème de tartre*) dans de l'eau, on fait bouillir celle-ci, et on y ajoute de la craie finement pulvérisée, jusqu'à ce qu'il ne se fasse plus d'effervescence. Quatre parties de crème de tartre en exigent environ une de carbonate calcique ou de craie. L'acide que le tartre contient en excès, se combine avec la chaux, et produit du tartrate calcique, qui se précipite sous la forme d'une poudre blanche. Le liquide restant contient encore du tartrate potassique neutre, que les pharmaciens obtiennent en l'évaporant jusqu'à siccité. Pour séparer l'acide de la chaux, au moyen de l'acide sulfurique, on procède de la manière suivante : On commence, afin de déterminer d'abord combien on doit employer d'acide sulfurique, par peser une quantité de carbonate calcique un peu plus forte qu'il ne faut pour opérer la saturation, et on en ajoute au mélange de surtartrate potassique et d'eau jusqu'à neutralisation parfaite. Ce qui en reste est pesé, et indique combien il en a été consommé. Pour 100 parties de carbonate calcique employé, on en prend 97 $\frac{1}{2}$ d'acide sulfurique pesant 1,85, qu'on doit étendre de dix à seize fois son poids d'eau. Après vingt-quatre heures de digestion, on filtre le mélange à travers du papier ; on lave le sulfate calcique qui s'est déposé avec de l'eau froide, et on évapore la liqueur filtrée dans un large vaisseau de verre ou de porcelaine, à une chaleur très-douce, jusqu'à consistance de sirop. Le gypse qui se sé-

pare peu à peu, est retiré par la filtration, et la liqueur claire livrée à l'évaporation spontanée, dans un endroit peu échauffé; l'acide s'y dépose en cristaux réguliers et transparens. On enlève ces cristaux, on les lave dans un peu d'eau froide, et on les fait sécher sur du papier gris. Le liquide qui reste est évaporé de nouveau, puis abandonné à une cristallisation lente, tant qu'il continue à donner des cristaux. Ceux-ci étant ordinairement jaunes, on les redissout dans de l'eau pure, et l'on fait cristalliser la liqueur.

L'acide préparé d'après ce procédé peut contenir, ou trop d'acide sulfurique, ou du tartrate calcique non décomposé. Dans le premier cas, il noircit lorsqu'on l'évapore, et la présence de l'acide sulfurique y est décelée par les sels barytiques ou l'acétate plombique, qui y produisent un précipité insoluble dans l'acide nitrique. Quant au tartrate calcique non décomposé, il empêche l'acide de cristalliser, et on n'obtient qu'un sirop épais qui ne donne point de cristaux; mais on obvie à cet inconvénient par le moyen d'un peu d'acide sulfurique.

De là résulte qu'il faut toujours un léger excès d'acide sulfurique pour obtenir, par ce procédé, de l'acide tartrique cristallisé. Si celui-ci brunit pendant l'évaporation, on peut y remédier en versant une goutte de chlorate potassique dans la liqueur, ou en la faisant bouillir avec du charbon de bois bien brûlé. On prétend toutefois que ce dernier moyen procure un acide pur, dont les cristaux attirent l'humidité de l'air; mais l'exactitude de cette assertion n'a point encore été soumise à l'examen.

On peut aussi obtenir le tartrate calcique en décomposant la crème de tartre par la chaux vive. On en obtient ainsi davantage que par le moyen de la craie; mais très-souvent alors le sel contient un excès de chaux et de carbonate calcique; de sorte qu'on ne peut point déterminer la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour mettre l'acide tartrique en liberté. La potasse qui reste, débarrassée de son acide par la chaux, tient en

dissolution un peu de tartrate calcique, qui lui donne la propriété, lorsqu'on l'évapore jusqu'à un certain point, de se convertir à chaud en une gelée opaque, qui reprend de la transparence et de la liquidité par le refroidissement.

On a proposé aussi de dissoudre le tartre cru dans de l'eau bouillante, d'en précipiter du tartrate plombique par l'addition de l'acétate plombique, et de décomposer ensuite ce sel par le moyen de l'acide sulfurique. Mais l'acide tartrique obtenu de cette manière n'est pas pur, et contient souvent du plomb, ce qui ne permet pas de l'appliquer aux usages de la médecine.

On peut encore prendre le tartrate potassique obtenu par le procédé décrit précédemment, le précipiter au moyen du chlorure calcique ou de l'acétate plombique, et, après avoir bien lavé le précipité, le décomposer avec l'acide sulfurique étendu.

Les cristaux d'acide tartrique sont des prismes hexagones, terminés par un sommet oblique, et sur les angles latéraux desquels se trouvent deux petites facettes. Lorsque la cristallisation s'opère avec lenteur, deux faces opposées du prisme s'élargissent tellement, que les cristaux ressemblent à des tables. Les cristaux de l'acide tartrique sont inaltérables à l'air, et ne perdent pas l'eau qu'ils contiennent, même lorsqu'on les fait chauffer jusqu'à les décomposer. L'eau n'en peut être retirée que par l'addition d'un corps pour lequel l'acide a plus d'affinité que pour elle. Il résulte de là qu'on ne connaît point encore l'acide tartrique anhydre, ou à l'état d'isolement parfait. Celui qui est cristallisé contient 11,85 pour cent d'eau, mais sans eau de cristallisation.

L'acide tartrique se décompose aisément par la distillation. Les produits qu'il donne sont de l'eau, de l'acide acétique, de l'huile empyreumatique, du gaz acide carbonique, du gaz carbure hydrique, et, d'après les expériences de Rose, un acide particulier, cristallisable, qui diffère de l'acide tartrique. Du charbon reste dans

la cornue. Le liquide acide qu'on obtient, dans cette opération, a une odeur et une saveur d'empyreume, et portait autrefois le nom d'*acide tartrique empyreumatique.*

L'acide tartrique est très-soluble dans l'eau. Une partie d'eau bouillante en dissout deux d'acide cristallisé. Une dissolution faible de cet acide se décompose peu à peu à l'air libre, se couvre de moisissure, et se convertit partiellement en vinaigre. Il se dissout aussi dans l'alcool. L'acide nitrique le convertit en acide oxalique, et l'acide sulfurique en acide acétique. Il est composé de 36,533 parties de carbone, 3,724 d'hydrogène, et 59,743 d'oxigène. Sa capacité de saturation est de 11,948, et s'élève au cinquième de la quantité d'oxigène qu'il contient.

On s'en sert en médecine, et on en fait de la limonade en poudre. Il est utile aussi aux chimistes pour découvrir les sels de potasse, desquels, après suffisante concentration, il précipite du surtartrate potassique (crème de tartre), en petits cristaux granuleux et difficiles à dissoudre.

Acide pyrotartrique. Les expériences de Rose sur l'acide particulier qui se forme dans la distillation de l'acide tartrique, ont été répétées par Fourcroy et Vauquelin. Ces deux chimistes ont trouvé qu'il n'a aucune des propriétés de l'acide tartrique. On le purifie en le saturant avec de la potasse, et distillant ensuite le sel avec de l'acide sulfurique; l'acide se sublime, et il passe un liquide acidule empyreumatique. L'acide sublimé a une saveur très-acide : il entre en fusion à une température élevée, se sublime sans résidu, et ne précipite, ni les sels de plomb, ni ceux d'argent, mais bien ceux de mercure. De son mélange avec les solutions de plomb se déposent au bout de quelque temps de petits cristaux ayant la forme d'aiguilles, amoncelés les uns sur les autres. Il se dissout aisément dans l'eau chaude, et cristallise par le refroidissement. Avec la potasse, il donne

un sel neutre, mais pas de sursel. Ce sel est soluble dans l'eau et l'alcool, et très-déliquescent. Il ne précipite, ni les sels de baryte, ni ceux de chaux, mais bien les sels neutres de plomb.

3. *De l'acide citrique.*

L'acide citrique a été découvert aussi par l'immortel Scheele. Il se trouve dans différens sucs de plantes, par exemple dans les citrons, les tamarins, les raisins avant leur maturité, les groseilles, les baies d'airelle, etc. Celui qui en fournit le plus est le suc de citron, lorsqu'on le clarifie avec du blanc d'œuf dans des vases d'étain ou de verre, qu'on le filtre, qu'on le fait chauffer de nouveau, et qu'on y ajoute de la craie pulvérisée, jusqu'à ce qu'il ne se fasse plus d'effervescence. L'acide citrique contenu dans ce suc se combine avec la chaux, et forme du citrate calcique, qui se précipite. On filtre le dépôt, et on lave le précipité jusqu'à ce qu'il cesse de colorer l'eau, après quoi on le fait sécher. Alors on met l'acide citrique en liberté par le moyen de l'acide sulfurique, et l'on fait cristalliser la liqueur avec les mêmes précautions que j'ai prescrites pour l'acide précédent. Un excès de citrate calcique empêche qu'elle ne cristallise. La présence de l'acide sulfurique peut être découverte par le chlorure barytique, mais non par l'acétate plombique; parce que le citrate plombique est peu soluble dans l'acide nitrique, ce qui fait qu'on a de la peine à le distinguer du sulfate. On admet que sept pintes de bon suc de citron donnent huit onces à huit onces et demie d'acide citrique cristallisé. On peut détruire la teinte jaune de ce dernier, en le faisant digérer avec un peu d'acide nitrique, qui n'y cause d'ailleurs aucune altération.

En Angleterre, où l'on prépare l'acide citrique en grand, pour les besoins des imprimeries sur coton, on prend, pour dix livres de craie saturée avec du suc de citron, neuf livres d'acide sulfurique pesant 1,845, et préalablement étendu de cinquante-six livres d'eau. On

laisse le citrate calcique et l'acide en macération, sans le concours de la chaleur. Après la décomposition, on filtre la liqueur, et on lave le gypse avec de l'eau froide. La liqueur acide filtrée est évaporée à feu nu, dans un chaudron de plomb, jusqu'à ce qu'elle soit arrivée à la pesanteur spécifique de 1,13 : alors on la verse dans une petite chaudière évasée, et on l'évapore au bain-marie jusqu'en consistance de sirop peu épais. Il faut bien faire attention au moment où une pellicule commence à se former à la surface du liquide, et retirer aussitôt la chaudière du bain, pour la mettre dans un endroit où elle puisse se refroidir. Après quatre fois vingt-quatre heures, la cristallisation est opérée. Si l'on néglige d'enlever la chaudière à l'apparition de la pellicule saline, on court risque de voir l'acide se prendre, dans l'espace de moins d'une demi-heure, en une masse noire comme du charbon. Les cristaux obtenus sont jaunes, et doivent être redissous et soumis à des cristallisations réitérées trois à quatre fois de suite pour devenir limpides et incolores; l'eau-mère qui les fournit est noire. Afin de retirer l'acide citrique qu'elle contient encore, on l'étend d'eau, et on la traite par la craie, comme le suc de citron.

Fourcroy avait proposé de faire le citrate calcique dans le pays des citrons, et de l'envoyer de là dans d'autres contrées. Un Anglais essaya de réaliser ce projet en Sicile, et prépara environ cinq cent mille livres de citrate calcique, en 1809 et 1810. Mais le peu d'aptitude des habitans au travail réduisit à rien les profits de l'entreprise, la saison rendit la dessiccation du citrate difficile, et comme il n'était pas parfaitement sec, il s'échauffa après l'emballage. Les fabricans furent obligés de tirer d'Angleterre la craie et les tonneaux, qu'on ne pouvait pas se procurer en Sicile, et il est probable que l'entreprise n'a point eu de suite.

On a proposé de saturer le suc de citron avec un alcali, et de le précipiter ensuite avec de l'acétate plombique. Mais le suc de citron contient, indépendamment de l'acide citrique, de l'acide malique, de la gomme et

de la matière extractive, qui sont tous précipités à la fois par l'acétate plombique; de sorte qu'il n'est pas possible d'obtenir l'acide pur par ce procédé.

Les cristaux d'acide citrique sont des prismes obliques à quatre pans, terminés par des sommets dièdres inclinés sur les angles aigus. Leur pesanteur spécifique est de 1,617. Ils sont inaltérables à l'air. Ils ont une saveur fortement acide et presque caustique. Lorsqu'on les fait chauffer, ils se fondent dans leur eau de cristallisation; et à une température plus élevée encore, ils commencent à se décomposer, devenant jaunes ou bruns, et formant un liquide sirupeux, très-acide, qui ne peut plus être amené à cristalliser. L'acide citrique cristallisé ne peut donc point être dépouillé de toute l'eau qu'il contient sans se décomposer, de manière qu'on ne le connaît point à l'état anhydre. Il contient 18 pour cent d'eau, dont la moitié peut se dissiper à l'air sec, à une température de + 28 à + 35 degrés; l'acide se convertit ainsi en poudre blanche. L'acide citrique s'éloigne, relativement à la quantité d'eau qu'il contient, de l'analogie avec d'autres acides, dans lesquels l'eau contient autant d'oxigène qu'une base quelconque par laquelle l'acide est neutralisé. En effet, les autres oxides qui se combinent avec lui ne contiennent que le quart de son oxigène, tandis que l'eau en contient un tiers dans l'acide cristallisé, et un sixième seulement dans celui qui est effleuri.

A la distillation, l'acide citrique donne un acide empyreumatique particulier, de l'eau, de l'huile empyreumatique, de l'acide acétique, de l'acide carbonique et du gaz carbure d'hydrogène. Du charbon reste dans la cornue. L'acide sulfurique le change en acide acétique. Si on le fait bouillir avec beaucoup d'acide nitrique, il se convertit lentement en acide oxalique. Le même acide, en petite quantité, ne l'attaque point.

Cent parties d'acide citrique en exigent 75 d'eau froide, et 50 d'eau bouillante, pour se dissoudre com-

Digitized by Google

plètement. La dissolution, lorsqu'elle est fort étendue d'eau, a une agréable saveur acide; mais on ne peut pas la conserver long-temps, et elle tarde peu à se décomposer.

On emploie l'acide citrique, à défaut de citrons frais, pour faire de la limonade. Deux à quatre parties de cet acide, mêlées avec un peu de sucre et d'huile de citron, communiquent une saveur agréable et rafraîchissante à neuf cents parties d'eau.

L'acide citrique est composé de 41,84 parties de carbone, 3,42 d'hydrogène, et 54,74 d'oxigène. Sa capacité de saturation est de 13,685.

Acide pyrocitrique. Cet acide a été découvert par Lassaigne. On l'obtient en soumettant de l'acide citrique cristallisé à la distillation sèche. Les produits sont une huile empyreumatique pesante, et une eau acide qui la surnage. L'huile contient une très-grande quantité d'acide, qu'on peut extraire, soit par le lavage à grande eau, soit par la digestion avec une dissolution de carbonate alcalin, ou avec de l'eau et du carbonate calcique. On le purifie en traitant la solution brune, après l'avoir saturée d'alcali ou de chaux, par le charbon animal provenant de la préparation du prussiate de potasse, filtrant la liqueur, la précipitant par l'acétate plombique, lavant le précipité, le délayant dans de l'eau, et le décomposant par le sulfide hydrique; après quoi on filtre la liqueur, et on la fait cristalliser. L'acide prend la forme d'aiguilles déliées, et adhérentes les unes aux autres. Il se décompose en partie quand on essaie de le sublimer, tandis qu'une autre partie se volatilise sans être décomposée. Il faut trois parties d'eau à + 10 degrés pour en dissoudre une d'acide, et la solution a une saveur fort acide. Il est soluble aussi dans l'alcool. Il diffère de l'acide citrique en ce qu'il donne des sels solubles avec la plupart des bases salifiables, et ne précipite que les sels d'oxide plombique et d'oxide mercureux. Lassaigne a tenté de déterminer sa composition et sa

Digitized by Google

capacité de saturation. Il y a trouvé 47,5 de carbone, 43,5 d'oxigène, et 9 d'hydrogène; mais la capacité de saturation a varié selon les bases : ainsi elle s'est trouvée de 7,38 pour l'oxide plombique, de 13,14 pour la baryte, et de 54,3 pour la chaux; d'où l'on peut conclure que ces résultats analytiques ont besoin d'une révision.

4. *De l'acide malique.*

Scheele a découvert l'*acide malique*, en même temps que l'acide citrique, dans ses recherches sur les sucs acides des plantes. Il abonde surtout dans le suc des pommes aigres, dans les baies d'épine-vinette, les prunelles, les cormes, et les fruits du sureau, où une très-petite quantité d'acide citrique l'accompagne. Il est contenu, à parties égales avec cet acide, dans la groseille, la groseille à maquereau, les fruits de l'airelle et de l'aubépine, les cerises, les fraises et les framboises. On le trouve, dans les fourmis, combiné avec de l'acide formique, et, dans la plupart des sucs de plantes, uni à de la chaux.

Pour l'obtenir, on sature du suc de pommes avec du carbonate potassique, on filtre la liqueur, et on la précipite par l'acétate plombique; l'oxide plombique se combine avec l'acide malique, et se précipite avec lui. Le malate plombique est ensuite traité par l'acide sulfurique affaibli; l'acide malique se trouve mis à nu, et on le concentre par l'évaporation. On peut aussi se procurer cet acide en prenant du suc de joubarbe (*semper vivum tectorum*), qui contient beaucoup de malate calcique, le précipitant par l'acétate plombique, et décomposant le précipité par l'acide sulfurique. Mais la meilleure manière de l'obtenir pur, et en quantité suffisante, a été découverte, il y a quelques années, par Donovan. On récolte des fruits gelés de sorbier, on en exprime le suc, qu'on fait bouillir, et qu'on clarifie avec un peu de colle de poisson, ou mieux encore avec du blanc d'œuf; après quoi on le met en digestion avec du car-

bonate plombique, qu'on y ajoute peu à peu, jusqu'à ce qu'il ne se fasse plus d'effervescence. Il se forme du malate plombique, qui est très-peu soluble dans l'eau froide. Ce sel reste en grande partie indissous, et la petite quantité qui a été dissoute se précipite par le refroidissement. On le lave à plusieurs reprises avec de l'eau froide, pour enlever le suc de sorbes qui pourrait y adhérer encore. On le fait bouillir ensuite avec de l'eau distillée, et dès que la solution est saturée, on la filtre encore bouillante; en se refroidissant, elle laisse déposer le sel de plomb, sous la forme d'écailles blanches, ayant l'éclat de l'argent. On fait bouillir dans de nouvelle eau ce qui n'a pu se dissoudre, et on laisse refroidir la liqueur. La première solution, de laquelle il s'est déja déposé des cristaux, est ordinairement un peu jaunâtre, ce qui fait qu'on la jette; mais l'autre n'a pas de couleur, et on s'en sert pour dissoudre une nouvelle quantité de sel, de sorte qu'on ne perd point celui qui, après chaque cristallisation, reste dans l'eau-mère.

Pour obtenir les cristaux parfaitement purs, il faut les faire cristalliser une seconde fois. A cet effet, on les dissout dans de l'eau bouillante, en ayant soin de ne pas mettre trop de sel à la fois, parce qu'autrement la portion qui ne se dissout pas entre en fusion au fond du vase, devient très-adhérente au verre, et court risque de brunir, si la chaleur augmente.

On réduit alors le sel en poudre fine, et on le mêle avec de l'eau, dans laquelle on fait passer un courant de gaz sulfide hydrique. De cette manière, on obtient du sulfure de plomb, et l'acide malique reste en dissolution dans l'eau, d'où l'on peut le retirer par l'évaporation à une douce chaleur. Il finit par rester un sirop jaunâtre, qui cristallise. L'acide cristallisé n'est point volatil, mais il se décompose par la distillation, en donnant pour produits des aiguilles blanches, avec un liquide acide, et laissant beaucoup de charbon.

On a présumé que l'acide malique se produisait également par l'action de l'acide nitrique sur le sucre, en

Digitized by Google

traitant le sucre avec un poids égal au sien d'acide nitrique fumant, préalablement étendu d'une égale quantité d'eau, et laissant la masse en digestion jusqu'à ce qu'elle ait acquis une couleur jaunâtre. On sature ensuite la liqueur avec de la chaux, puis on la décompose sur-le-champ avec de l'acétate ou du nitrate plombique, qui précipite du malate plombique, à la décomposition duquel on procède, après l'avoir bien lavé, au moyen d'un courant de gaz sulfide hydrique. Mais, ni l'acide malique obtenu de cette manière, ni le sel de plomb n'ont des propriétés semblables à celles de l'acide et du sel décrits précédemment; de sorte qu'il est très-possible que les deux acides ne soient point identiques. Celui qu'on obtient du sucre ne peut pas être amené à cristallisation; mais il se dessèche en une espèce de vernis, qui, soumis à la chaleur, se décompose, se boursouffle, exhale une fumée piquante, comme celle du sucre qui brûle, et laisse une grande quantité de charbon feuilleté. Lorsqu'on le dissout dans l'eau et qu'on l'abandonne à lui-même, il se décompose avec le tems, et subit la fermentation spiritueuse, puis celle acide. Si on le traite par l'acide nitrique, il donne de l'acide oxalique, et lorsqu'on n'obtient plus de ce dernier acide en ajoutant de nouvelles quantités d'acide nitrique, il reste un fort acide, mêlé d'acide nitrique, que l'évaporation réduit en un épais sirop incristallisable. Cet acide n'est point de l'acide malique, et jusqu'à présent on ne l'a point examiné.

Bouillon-la-Grange croyait avoir démontré que l'acide malique n'est autre chose qu'une combinaison d'acide acétique avec une matière extractive. Mais cette assertion a été reconnue fausse par des expériences plus récentes. Donovan, qui s'aperçut de la différence entre le malate plombique tiré du suc des sorbes, et celui qu'on prépare avec le sucre traité par l'acide nitrique, crut avoir découvert un nouvel acide, auquel il donna le nom d'*acide sorbique;* mais Braconnot a fait voir que cet acide est le malique, et Vogel a trouvé que l'acide préparé

au moyen du sucre n'est pas le même que l'acide malique. Cet acide provenant du sucre mérite donc un nouvel examen.

On a voulu considérer l'acide malique comme une modification de l'acide citrique. Il en diffère cependant par son incristallisabilité, et par la manière dont il se comporte avec la chaux. En effet, il donne avec cette base un sel soluble, qui se dissout très-facilement dans un léger excès d'acide, et que l'alcool précipite ensuite, caractères suffisans pour le distinguer de tous les autres acides végétaux.

On a opéré diverses expériences pour déterminer, tant la composition de l'acide malique, que sa capacité de saturation; mais elles n'ont pas conduit à des résultats d'une certitude parfaite. Fromherz a trouvé cet acide composé de 29,357 parties de carbone, 4,78 d'hydrogène, et 65,863 d'oxigène. Sa capacité de saturation était de 11; ce qui est à peu près le sixième de la quantité d'oxigène qu'il contient. Mais Fromherz n'a point indiqué la manière dont il l'avait obtenu. Prout, qui a analysé aussi l'acide malique, et qui l'avait tiré des baies du *sorbus aucuparia*, y a trouvé 40,68 de carbone, 5,08 d'hydrogène et 54,24 d'oxigène. Il n'a point fait connaître sa capacité de saturation. Cependant il paraît résulter des poids relatifs des élémens, qu'elle doit être de 13,56, ou de 9,04, c'est-à-dire du quart ou du sixième de la quantité d'oxigène. Prout et Fromherz ont tous deux analysé l'acide malique dans sa combinaison avec l'oxide plombique; de sorte qu'en admettant l'exactitude de leurs travaux, ils sembleraient avoir réellement opéré sur deux acides différens. En effet, il ne serait pas impossible que ce que nous appelons acide malique contînt plus d'un acide, et qu'il s'y trouvât, par exemple, deux acides fort analogues, mêlés l'un avec l'autre dans des proportions diverses. Les expériences de Braconnot semblent prouver que sa capacité de saturation est de 15,4 dans les sels neutres, et qu'il donne des sursels en deux proportions, dans les-

quels la capacité de saturation est de 10,26 et de 5,13.

Acides empyreumatiques de l'acide malique. Lorsqu'on distille de l'acide malique seul, il donne deux acides empyreumatiques, dont l'un passe sous forme liquide, tandis que l'autre se sublime dans le col de la cornue. Ces deux acides ont été découverts par Braconnot, et ensuite examinés par Lassaigne; mais on les a trop peu étudiés jusqu'à ce jour, pour pouvoir dire qu'ils sont bien connus.

Quand on distille de l'acide malique pur et sec dans une cornue munie d'un récipient, l'acide entre en fusion, prend une teinte foncée et se boursouffle; une liqueur incolore passe dans le récipient, et vers la fin de l'opération il se sublime dans le col de la cornue des aiguilles blanches, longues et déliées. Le fond de la cornue retient beaucoup de charbon très-volumineux. Le liquide distillé a reçu le nom d'*acide pyromalique.* Il a une saveur acide très-prononcée. Si on l'évapore jusqu'à moitié de son volume, et qu'on le laisse refroidir, il dépose des cristaux prismatiques. Ces cristaux sont inaltérables à l'air. A une température de + 47°,5, ils entrent en fusion, et par le refroidissement ils se prennent en une masse rayonnée, d'un aspect nacré. A une température plus élevée encore, ils se décomposent en partie, tandis que le reste se sublime sous la forme de minces aiguilles. Jeté sur des charbons ardens, l'acide répand une fumée blanche, suffocante et acide. Il est soluble dans l'alcool et dans l'eau. A + 10 degrés, il a besoin de deux fois son poids d'eau pour se dissoudre. D'après une expérience analytique de Lassaigne, sur le sel que cet acide forme avec la baryte, sa capacité de saturation serait de 19,48. Les sels qu'il produit avec d'autres bases sont tout-à-fait différens de ceux qu'on obtient par l'acide malique.

Le sublimé qui se forme vers la fin de la distillation de l'acide malique, est encore, suivant Lassaigne, un autre acide, qui diffère essentiellement du précédent, en ce qu'il lui faut, à + 12 degrés, jusqu'à deux cent

douze fois son poids d'eau pour se dissoudre. Il paraît donner des sels solubles avec la chaux et la baryte. L'acétate plombique, au contraire, précipite de sa dissolution des flocons blancs, qui semblent être solubles dans un excès d'acide. Il forme dans le sulfate ferrique neutre un précipité couleur rouille, et trouble le nitrate argentique, propriétés qui le rendent comparable à la modification de l'acide benzoïque, qu'on obtient en distillant du suif et des huiles grasses.

5. *De l'acide benzoïque.*

L'acide benzoïque tire son nom du benjoin, résine de laquelle il est le plus avantageux de le retirer. Blaise de Vigenère l'avait déjà décrit, en 1608, sous le nom de *fleurs de benjoin.* On le trouve dans différentes substances végétales, par exemple, dans les baumes du Pérou et de Tolu, le styrax, la vanille, la cannelle, le roseau aromatique, l'écorce de bouleau; dans l'urine du cheval, du chameau, de la vache et d'autres animaux.

On l'obtient du benjoin, en pulvérisant, par exemple, cinq onces de résine choisie, et les faisant bouillir, avec une demi-once de carbonate potassique pur, dans une demi-chopine d'eau. Comme la résine se fond et s'agglutine peu à peu, ce qui empêche la lessive alcaline d'agir sur l'intérieur de la résine, il faut, quand la masse est en cet état, la laisser refroidir, la pulvériser de nouveau; puis la faire bouillir encore dans la lessive, jusqu'à ce qu'elle se reprenne en un seul gâteau, et recommencer ainsi deux ou trois fois de suite. La lessive, qui est d'abord d'un jaune brunâtre et trouble, finit par devenir claire et presque sans couleur. Elle contient alors du benzoate potassique, dont on peut retirer l'acide benzoïque au moyen de l'acide sulfurique affaibli, qu'on verse goutte à goutte, jusqu'à ce qu'il ne se fasse plus de précipité. Ce précipité est l'acide benzoïque. On le recueille sur un filtre, et on le lave bien avec de l'eau froide. Dix parties de benjoin donnent une partie et 1/4 d'acide.

Lorsqu'on emploie, dans cette opération, plus d'al-

Digitized by Google

cali qu'il n'en faut précisément pour saturer l'acide, celui qui est en excès dissout une certaine quantité de résine, qui se précipite avec l'acide, et lui donne une couleur jaune ou brunâtre.

Scheele préparait l'acide benzoïque de la manière suivante : il pulvérisait la résine, et la faisait bouillir avec de l'hydrate calcique et de l'eau. De cette manière l'acide se dissout dans l'eau, avec de la chaux; et la résine, combinée aussi avec de la chaux, reste indissoute. C'est pourquoi on ne risque rien de mettre un excès de chaux. On précipite ensuite l'acide benzoïque de la dissolution filtrée, par le moyen de l'acide hydrochlorique. Ce procédé en procure une quantité un peu plus considérable, c'est-à-dire une partie et un tiers de dix parties de benjoin.

Mais la méthode suivante, proposée par Stoltze, paraît être la plus avantageuse. On fait dissoudre une partie de benjoin pulvérisé dans 3 parties d'alcool, on introduit la dissolution dans une cornue, et on l'y neutralise exactement avec du carbonate sodique, dissous dans un mélange de huit parties d'eau et trois parties d'alcool; ensuite on ajoute encore deux parties d'eau, et on distille l'alcool. La liqueur aqueuse qui reste dans la cornue est décantée de dessus la résine, qui s'est précipitée et réunie en une seule masse; on lave cette dernière avec de l'eau pure, et l'on précipite la liqueur par l'acide sulfurique. On assure que, par ce procédé, 10 parties de résine en donnent 1,8 d'acide benzoïque.

On peut aussi obtenir l'acide benzoïque en faisant bouillir le benjoin dans de l'eau, ou en le mettant dans un creuset profond, au-dessus duquel on place un cornet de papier, tandis qu'on fait un faible feu de charbon tout autour; l'acide se sublime, et se condense, dans le cornet de papier, en aiguilles brillantes. Mais ni l'un ni l'autre de ces deux procédés ne compense la peine qu'ils donnent.

Au reste, quelque moyen qu'on emploie, l'acide n'est point pur; il contient encore une substance volatile,

d'odeur agréable, et analogue à celle de la vanille, avec une petite quantité de résine. On le débarrasse de cette dernière par la sublimation dans un matras de verre, à une douce chaleur. On place le matras un peu obliquement, sans quoi l'acide retomberait au fond, à mesure qu'il se sublimerait; et quand le vase est plein d'une neige de lamelles et d'aiguilles cristallines brillantes, on le laisse refroidir, on enlève le sublimé, et on fait chauffer de nouveau la masse, qui s'est solidifiée au fond du vase. Cette opération exige si peu de chaleur, qu'on peut sublimer de grandes quantités d'acide sur un feu de trois ou quatre petits charbons.

La substance odorante tient avec beaucoup de ténacité à l'acide sublimé; mais elle est de peu d'importance. Cependant on peut l'écarter en saturant l'acide avec de l'alcali, dissolvant le sel dans l'eau, traitant la dissolution par le charbon animal, et précipitant l'acide benzoïque par l'acide sulfurique.

L'acide benzoïque peut être précipité de l'urine évaporée des bêtes à cornes, ou des eaux de fumier, par le moyen de l'acide hydrochlorique. Il est doué alors d'une odeur désagréable, dont on parvient aussi à le dépouiller presque entièrement en le faisant bouillir avec de la poudre de charbon. Lorsqu'on distille du suif ou de la graisse, on obtient une huile grasse, empyreumatique, qui, bouillie avec de la craie ou du marbre en poudre, donne du benzoate calcique, dont on précipite l'acide par l'acide hydrochlorique. Mais cet acide contient une matière empyreumatique, dont on a de la peine à le débarrasser, et qui fait qu'il précipite les sels d'argent, de plomb et de mercure. Si l'on sature l'acide avec de la potasse, et qu'on dissolve le sel bien sec dans de l'alcool anhydre, on obtient un benzoate potassique pur jusqu'à un certain point. On considérait autrefois cet acide comme un corps particulier, et on lui donnait le nom d'*acide sébacique*. Il est produit par l'action destructive du calorique sur la graisse.

La couleur naturelle de l'acide benzoïque est le blanc;

Digitized by Google

et quand il tire sur le jaune ou le brun, c'est une preuve qu'il contient une quantité considérable de résine. Il cristallise en aiguilles ou écailles élastiques, et n'éprouve absolument aucune altération de la part de l'air. Il a une saveur faiblement acidule, mais qui laisse dans la gorge un sentiment particulier d'âcreté et de chaleur brûlante. Il ne se combine point avec l'eau, et, dans ses cristaux, il est libre de toute combinaison étrangère. A l'état de pureté, il n'a point d'odeur; mais, en général, il retient opiniâtrément des molécules des corps dont il a été extrait, et en prend plus ou moins l'odeur. Celui que l'on prépare avec le benjoin exhale, comme je l'ai dit, l'odeur de la vanille.

Il entre facilement en fusion par l'effet de la chaleur, et se sublime à une température peu élevée; mais il y en a une petite partie qui se décompose dans cette opération. Mêlé et chauffé avec du sable, il se décompose presque entièrement, et donne plus de gaz combustible qu'aucune autre substance végétale. Fondu dans un creuset découvert, il prend feu quand on le touche avec un fer rouge, qu'on en approche une allumette enflammée, ou qu'on fait tomber dessus l'étincelle électrique. La fumée qu'il exhale en se volatilisant, a une odeur piquante, qui excite la toux et attaque les yeux. Il se dissout en toutes proportions dans l'eau bouillante, et la dissolution, lorsqu'elle est concentrée, se prend, par le refroidissement, en une masse blanche, analogue à de la graisse. Cette masse est composée de petits cristaux aciculaires, et on peut en retirer le reste de la dissolution, en la soumettant à la pression. Une partie d'acide en exige deux cents d'eau froide pour se dissoudre. Cet acide est plus soluble dans l'alcool que dans l'eau; mais l'eau ne le précipite pas de sa dissolution-alcoolique, lorsqu'il ne contient point de résine. S'il est mêlé avec de la résine, et qu'on le fasse bouillir avec de l'acide nitrique affaibli, il donne une grande quantité d'acide hydrocyanique, et l'acide qui reste a acquis une saveur amère, analogue à celle de la bile.

L'acide benzoïque pur se dissout dans les acides sulfurique et nitrique, sans éprouver d'altération. Il est composé de 75,36 parties de carbone, 4,92 d'hydrogène, et 19,72 d'oxigène. Sa capacité de saturation est de 6,573, c'est-à-dire égale au tiers de la quantité d'oxigène qu'il contient.

6. *De l'acide gallique.*

L'acide gallique fut la dernière découverte de Scheele. Il se rencontre dans la plupart des végétaux astringens, mais principalement dans la noix de galle, combiné avec une substance particulière, qui a reçu le nom de tannin, à cause de la propriété dont elle jouit de tanner les peaux. Il est très-difficile de l'isoler de cette substance, et sa composition repose sur des affinités si faibles, qu'il se décompose aisément dans le cours des essais qu'on tente pour parvenir à ce but. Voici comment on le retire de la noix de galle.

1° Scheele l'obtint en mettant une infusion de noix de galle dans un vase imparfaitement couvert, et l'y laissant moisir. Au bout de quelques mois, il s'était déposé dans les moisissures une grande quantité de cristaux, qu'il fit redissoudre dans l'eau bouillante, et cristalliser encore une fois, pour les obtenir purs. Ce mode de préparation demande beaucoup de temps, mais donne d'ailleurs un produit abondant.

2° D'après Richter, on prend une livre et demie de noix de galle pilées, et on les fait ramollir dans l'eau, en les remuant souvent. Au bout de vingt-quatre heures, on les exprime, on verse de nouvelle eau sur elles, et on les presse encore après qu'elles sont ramollies. La liqueur brune obtenue de cette manière se dessèche à une douce chaleur. On obtient ainsi une masse friable, brillante, d'un brun foncé, qui est composée d'acide, de tannin, et d'extractif végétal. On la réduit en poudre fine, et on verse là dessus de l'alcool anhydre, dont la pesanteur spécifique ne doit pas s'élever à plus de 0,791 : car si l'on prend celui qui est désigné sous le nom de

spiritus vini rectificatissimus dans les officines, la masse se trouve dissoute en entier. Cet alcool ne dissout presque que l'acide gallique, qui lui donne une couleur jaune de paille. On sépare la presque totalité de l'alcool par la distillation; on fait dissoudre le résidu dans de l'eau bouillante, et on l'évapore, afin qu'il puisse cristalliser. Les cristaux qui se forment en dernier lieu sont un peu colorés; mais on peut les obtenir presque parfaitement blancs en les lavant avec de l'eau froide. Une livre de poudre de noix de galle donne, par ce procédé, quatre gros et demi d'acide gallique.

3° Braconnot indique le procédé suivant. On humecte la poudre de noix de galle avec de l'eau, et on la laisse tranquille, pendant un mois, à une température de + 20 à + 25 degrés, en ayant soin de la mouiller toutes les fois qu'elle commence à sécher. Elle se gonfle, elle se couvre de moisissure. Au bout d'un mois, on exprime le liquide brun qui s'y trouve contenu; on fait bouillir le résidu dans de l'eau, et on le filtre en exprimant. La dissolution donne, par le refroidissement, de l'acide gallique cristallisé, d'un jaune grisâtre, qu'on fait bouillir avec huit parties d'eau et un sixième de charbon animal; après quoi la liqueur fournit, en se refroidissant, des cristaux qui n'ont point de couleur.

4° Humphry Davy propose de mettre une infusion de noix de galle en digestion avec du carbonate barytique. La baryte se partage entre l'acide gallique et le tannin. Le gallate barytique se dissout en donnant une couleur verte à la liqueur, et la combinaison de baryte et de tannin se précipite. On filtre la dissolution, et on y verse de l'acide sulfurique, jusqu'à ce qu'il ne se fasse plus de précipité. On enlève ce dernier, qui est du sulfate barytique; et on évapore, pour qu'elle puisse cristalliser, la liqueur filtrée, qui contient l'acide gallique. Cependant les cristaux que l'on obtient ainsi ne sont pas blancs.

Il y a encore plusieurs autres manières de se procurer l'acide gallique; mais je les passe sous silence.

L'acide obtenu par celles qui viennent d'être décrites, n'est pas pur. Il contient une quantité assez considérable de tannin, combiné chimiquement avec lui, et dont on doit le débarrasser par la distillation. En effet, l'acide se sublime, et se rassemble dans le col de la cornue, sous la forme d'une masse cristalline, blanche comme de la neige, et dont la cassure est lamelleuse. Au fond de la cornue reste une masse brune, qui, dans la plupart des cas, présente les caractères du tannin.

L'acide sublimé ne contient point d'eau. Il a une saveur amère, ne rougit pas le papier de tournesol, et se dissout facilement dans l'eau, à laquelle il ne communique point de couleur. Au contraire, celui qui est impur, c'est-à-dire qui n'a point été soumis à la sublimation, a une saveur acidule et styptique. Il se dissout dans trois parties d'eau bouillante et vingt-quatre d'eau froide. L'alcool bouillant en dissout une quantité égale à la sienne, tandis que l'alcool froid n'en dissout qu'un quart. La dissolution aqueuse est très-sujette à se décomposer, à se couvrir de moisissure, et à déposer du mucus. On peut extraire l'acide gallique des noix de galle sèches, en les chauffant avec précaution; mais la moindre quantité d'huile empyreumatique l'altère. L'acide sulfurique le détruit, et le convertit en acide acétique. L'acide nitrique le change en acide oxalique.

Il produit des sels particuliers avec les alcalis, les terres et les oxides métalliques. Cependant sa composition est altérée en partie par les alcalis caustiques, lorsqu'on emploie ceux-ci en plus grande quantité qu'il ne faut pour le saturer. La meilleure manière d'obtenir les gallates est de dissoudre des carbonates dans de l'acide gallique. La dissolution, qui est sans couleur quand on l'a faite avec de l'acide incolore, prend insensiblement à l'air une teinte verte, qui passe quelquefois au bleu ou au brun. C'est pourquoi lorsqu'on veut obtenir ces sels,

Digitized by Google

à l'état solide et sans couleur, il faut évaporer les liqueurs qui les contiennent dans le vide, sur de l'acide sulfurique.

La propriété la plus remarquable de l'acide gallique, celle qui lui est commune avec le tannin, consiste à donner des composés noirs avec l'oxide ferrique. Notre encre ordinaire est une combinaison d'oxide ferrique, d'acide sulfurique, d'acide gallique et de tannin.

On a considéré le tannin et l'acide gallique comme ne constituant qu'un seul et même corps. Cependant ils diffèrent l'un de l'autre, tant par leurs propriétés que par leur composition. Chevreul a rendu très-vraisemblable que la noix de galle, et en général tous les végétaux astringens qui colorent les sels de fer en noir, contiennent de l'acide gallique, comme partie constituante du tannin; hypothèse par suite de laquelle toutes les expériences qui ont pour but de l'isoler, doivent tendre à écarter ou à détruire la matière végétale dont la combinaison avec lui produit le tannin. Voilà pourquoi les procédés de Scheele et de Braconnot, dans lesquels la matière combinée avec l'acide gallique se décompose, par l'influence de l'air, plus promptement que ne fait l'acide lui-même, sont ceux qui donnent le plus de ce dernier. Cependant l'acide qu'on obtient de cette manière n'est autre chose qu'une combinaison d'acide gallique avec la même matière végétale; il réagit d'autant moins à la manière des acides, que cette matière a été détruite en plus grande quantité; de sorte que le tannin réagit avec plus de force que l'acide cristallisé, et que l'acide sublimé ne réagit pas du tout. De là proviennent les nombreuses différences qu'on observe dans ce que les auteurs disent à cet égard. En décrivant le tannin, dans la chimie organique, j'aurai occasion de revenir sur cet objet.

L'acide gallique est composé de 57,61 parties de carbone, 4,70 d'hydrogène, et 37,69 d'oxigène. Sa capacité de saturation est de 12,563, ou d'un tiers de la

quantité d'oxigène qu'il contient. Ses affinités sont extrêmement faibles.

7. *De l'acide mucique.*

L'*acide mucique* a été découvert par Scheele, en 1780. On l'obtient de la gomme, en la traitant par l'acide nitrique, et c'est de là qu'il tire son nom. Mais on peut l'obtenir aussi du sucre de lait, ce qui avait déterminé Scheele à l'appeler *acide sachlactique*. On fait digérer une partie de gomme arabique avec deux d'acide nitrique qui ne soit pas trop fort, ou une partie de sucre de lait avec six d'acide nitrique, jusqu'à ce que le dégagement de gaz commence à diminuer. Par le refroidissement, il se précipite une poudre, qu'on recueille sur un filtre, et qu'on lave bien avec de l'eau froide. Cette poudre est l'acide mucique. On peut encore obtenir un peu d'acide mucique de la dissolution, en la faisant digérer avec de nouvel acide nitrique; mais alors l'évaporation donne de l'acide oxalique, et à la fin il reste un acide, qu'on regarde comme de l'acide malique impur. Laugier prétend que l'acide mucique préparé avec la gomme contient du mucate et de l'oxalate calciques, dont on peut le débarrasser en le faisant digérer dans de l'acide nitrique affaibli, le dissolvant ensuite dans de l'eau bouillante, filtrant, et le laissant se déposer par le refroidissement.

L'acide mucique a une saveur faiblement acide, qui n'est pas sans analogie avec celle de la crème de tartre. Il est blanc, pulvérulent, presque insoluble dans l'eau froide, mais soluble dans soixante parties d'eau bouillante. Lorsque la dissolution se refroidit, un quart de l'acide s'en précipite, sous la forme d'une poudre blanche, fine et cristalline. Cet acide n'est pas volatil. Il se décompose par la distillation, et donne un acide empyreumatique particulier. Lorsqu'on évapore rapidement jusqu'à siccité une dissolution saturée bouillante d'acide mucique, elle devient d'un brun jaunâtre, et l'on ob-

Digitized by Google

tient une masse visqueuse, très-soluble dans l'alcool et l'eau, qui a une saveur plus acide que l'acide mucique, mais qui n'est, ni de l'acide malique, ni de l'acide tartrique, et dont on n'a point encore examiné la nature.

L'acide mucique est composé de 34,72 parties de carbone, 4,72 d'hydrogène, et 60,56 d'oxigène. Il se rapproche donc beaucoup de l'acide tartrique sous le point de vue de sa composition. Sa capacité de saturation est de 7,57, c'est-à-dire d'un huitième de la quantité d'oxigène qu'il contient.

Acide pyromucique. L'acide mucique se décompose à la distillation, et donne une eau acide empyreumatique, avec quelques petits cristaux dans le col de la cornue. Scheele, qui s'aperçut le premier de ce phénomène, comparait ce sublimé à l'acide benzoïque ou à l'acide succinique. Trommsdorf croyait avoir constaté que c'était réellement de l'acide benzoïque; lorsqu'enfin Houtou-Labillardière découvrit que c'est un acide particulier, auquel il imposa le nom de *pyromucique*. On obtient cet acide en dissolvant les cristaux dans l'eau brune, filtrant la dissolution, et l'évaporant, afin qu'elle cristallise. Les cristaux qu'elle fournit sont bruns. On les purifie en les distillant dans une cornue garnie d'un récipient, à une température élevée tout au plus de 130 à 140 degrés. Le sublimé est encore un peu jaunâtre, et il reste un peu de charbon dans la cornue. En le faisant redissoudre dans l'eau et cristalliser de nouveau, on obtient l'acide sans couleur.

150 parties d'acide mucique en donnent 8 à 10 d'acide pyromucique. Cet acide est incolore et inodore. Il a une saveur très-acide, entre en fusion à + 130 degrés, et se sublime, à une température plus élevée seulement de quelques degrés, sous la forme de gouttes, qui se prennent ensuite en une masse cristalline couverte de cristaux aciculaires. A feu nu, il se volatilise, et donne des vapeurs acides piquantes; il n'éprouve aucune altération à l'air libre. Il exige 26 parties d'eau

à + 15 degrés pour se dissoudre; mais il est beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante, et cristallise, par le refroidissement, en lames oblongues qui se croisent dans tous les sens. L'alcool le dissout en plus grande quantité que l'eau.

D'après l'analyse de Houtou-Labillardière, il est composé de 52,4 parties de carbone, 1,9 d'hydrogène, et 45,7 d'oxigène. Sa capacité de saturation est de 7,617, c'est-à-dire d'un sixième de la quantité d'oxigène qu'il contient. En général, il donne des sels très-solubles, et les seuls sels métalliques qu'il précipite sont les sels ferriques, les sels mercureux et les sels stanniques. On pourrait le substituer à l'acide succinique, qui est très-coûteux, pour précipiter l'oxide ferrique de ses combinaisons.

8. *De l'acide formique.*

Quand on irrite les fourmis, elles lancent un liquide qui a une odeur particulière, piquante, agréable, et une saveur acide, presque mordicante. Ce liquide est composé d'un acide non volatil, l'acide malique, et d'un autre volatil, l'acide formique.

On peut se procurer l'acide formique, en mettant une partie de fourmis, avec le double d'eau, dans un alambic garni de son chapiteau et muni d'un serpentin en étain, et en distillant jusqu'à ce que le produit commence à devenir empyreumatique. Un peu d'huile surnage quelquefois l'acide; on l'enlève, et l'on sature l'acide avec du carbonate potassique pur, puis on évapore la liqueur. Dans cette opération, un moment arrive où le sel se maintient liquide sans fournir davantage de vapeurs aqueuses : c'est alors qu'on le retire du feu, et qu'on le laisse refroidir, en le remuant sans cesse. On obtient ainsi une poudre saline blanche, qui attire promptement l'humidité de l'air. Après avoir mêlé ce sel avec les trois cinquièmes de son poids d'acide sulfurique pesant 1,84, qu'on a préalablement étendu d'un peu d'eau, on distille le mélange : l'acide formique concentré passe dans le réci-

Digitized by Google

pient. En général, cet acide peut être concentré par les mêmes moyens que l'acide acétique ; mais il faut aussi observer les mêmes précautions, pour éviter qu'il ne soit mêlé avec de l'acide sulfureux.

Ce qui reste dans la cucurbite, avec les fourmis, est un mélange d'acide formique concentré et d'acide malique, avec quelques matières animales provenant des fourmis. On le filtre, en l'exprimant, puis on en fait digérer un tiers avec du blanc de plomb ou carbonate plombique finement pulvérisé, jusqu'à ce qu'il ait acquis une saveur sucrée. Le reste de l'acide est saturé avec un carbonate alcalin ou avec de la craie, et l'on ajoute peu à peu de la dissolution de plomb, jusqu'à ce qu'il ne se fasse plus de précipité; l'acide malique et les matières animales sont ainsi entraînés par l'oxide plombique. Le formiate étant purifié de cette manière, on l'évapore jusqu'à siccité, et on le distille avec de l'acide sulfurique, comme il a été dit précédemment.

Gehlen donne le précepte, en préparant l'acide formique, d'écraser les fourmis, de les arroser avec un peu d'eau, et d'exprimer la masse. On sature ensuite le liquide obtenu avec du carbonate potassique en excès, puis on y verse de la dissolution de sulfate ferrique jusqu'à ce qu'il cesse d'y former un précipité. La liqueur ayant été débarrassée par l'oxide ferrique de toutes les matières organiques, on la sature exactement avec de la potasse, on l'évapore jusqu'à siccité, et l'on distille le résidu avec de l'acide sulfurique.

Dœbereiner a fait l'intéressante découverte que l'acide formique peut être produit par l'art. On l'obtient en mêlant ensemble, dans une grande cornue, et chauffant doucement, une partie d'acide tartrique cristallisé, deux et demie de suroxide manganique en poudre, et deux et demie d'acide sulfurique pesant 1,85, qui a été préalablement étendu de deux à trois fois son poids d'eau : il y a dégagement de beaucoup de gaz acide carbonique, par suite duquel la masse a une grande tendance à sortir de la cornue. Lorsque le dégagement du gaz est ar-

rêté, on fait distiller le liquide. Le produit de la distillation est de l'acide formique étendu, qu'on peut concentrer en le saturant avec de la potasse, et distillant le formiate sec avec de l'acide sulfurique. Dans cette opération, l'oxigène, que l'action de l'acide sulfurique sur le suroxide manganique met en liberté et qui se trouve à l'état de gaz naissant, rencontre l'acide tartrique et lui enlève du carbone et de l'hydrogène, avec lesquels il produit de l'acide carbonique et de l'eau, jusqu'à ce qu'enfin il reste de l'acide formique, qui n'en est plus altérée.

Wœhler a trouvé qu'on obtient aussi de l'acide formique, en remplaçant l'acide tartrique par de l'amidon; et Liébig prétend que d'autres substances organiques fournissent de cet acide, en les soumettant au même traitement. L'acide préparé au moyen de l'amidon, a une odeur pénétrante particulière, qu'elle perd quand on la sature par un alcali, et qu'on distille le formiate desséché avec de l'acide sulfurique.

L'acide formique concentré a une odeur acide, piquante et agréable, absolument semblable à celle des fourmis qu'on irrite. S'il contient de l'acide sulfureux en mélange, on l'en débarrasse par le moyen du suroxide plombique, à l'aide du procédé que j'ai indiqué en traitant de l'acide acétique. Il est incolore, et a une saveur acide moins âcre que l'acide acétique. On ne l'obtient que combiné avec de l'eau, et il est inconnu à l'état d'isolement parfait. Sa pesanteur spécifique, dans l'état de concentration, est de 1,1168, d'après Gehlen, et il contient alors 19 2/3 pour cent d'eau. Si on le mêle avec parties égales d'eau pure, sa pesanteur spécifique devient de 1,06, et si on y ajoute deux fois encore autant d'eau, elle devient de 1,0296.

Suivant Dœbereiner, lorsqu'on mêle de l'acide formique concentré avec de l'acide sulfurique anhydre, il se décompose, parce que, ce dernier lui enlevant l'eau avec laquelle il est combiné chimiquement, ses élémens ne peuvent plus rester unis ensemble, et du gaz oxide carbonique se dégage.

Digitized by Google

Fourcroy regardait l'acide formique comme de l'acide acétique modifié par une huile volatile odorante; mais les recherches d'Afzélius, de Richter et de Suersen ont démontré qu'il diffère de ce dernier. L'acide formique et l'acide acétique, au même degré de pesanteur spécifique, neutralisent des quantités inégales d'alcali et de terre, le dernier plus que l'autre; mais les formiates secs contiennent beaucoup plus de base neutralisante que les acétates. Du reste, ces deux classes de sels ont beaucoup d'analogie ; cependant elles diffèrent à certains égards. Ainsi, par exemple, l'acétate magnésique sous forme sèche est une masse semblable à de la gomme, qui s'humecte à l'air; tandis que le formiate magnésique donne, par une évaporation lente, de petits cristaux qui n'éprouvent aucune altération de la part de l'air. L'acétate plombique est très-soluble; il contient de l'eau de cristallisation, et s'effleurit à l'air; le formiate plombique est très-peu soluble, et dépourvu d'eau de cristallisation. En outre, il y a une différence formelle dans la composition des deux acides. L'acide formique résulte en effet de 32,85 parties de carbone, 2,68 d'hydrogène, et 64,47 d'oxigène. Sa capacité de saturation est de 21,49, ou d'un tiers de la quantité d'oxigène qu'il contient.

L'acide formique est consacré à divers usages dans l'économie et en médecine. On obtient un vinaigre de fourmis fort et de saveur agréable en noyant des fourmis dans de l'eau bouillante, et faisant digérer cette eau avec de nouvelles fourmis, jusqu'à ce qu'elle ait acquis le degré d'acidité qu'on désire. Quand ce vinaigre est trop faible, il se décompose peu à peu de lui-même, comme le vinaigre ordinaire.

9. *De l'acide succinique.*

L'*acide succinique* se rencontre dans le succin, d'où il a tiré son nom. Le succin est une résine fossile que la mer rejette sur les côtes du sud-est de la mer Bal-

tique, mais qu'on trouve aussi dans le sein de la terre en quelques autres lieux. Cet acide existe également, quoiqu'en très-petite quantité, dans les résines des conifères, d'après les données de Lecanu, Serbat et Unverdorben. On le retire du succin par la distillation sèche; mais on peut l'extraire aussi de cette substance réduite en poudre fine, tant par l'éther que par la digestion avec une dissolution de carbonate potassique, comme je le ferai voir en donnant la description spéciale du succin.

La distillation du succin peut être exécutée dans une cornue de verre munie d'un récipient tubulé; mais en fabrique on y procède ordinairement dans des cornues de fer, en opérant sur plusieurs livres à la fois. Le succin donne d'abord une eau jaunâtre et acidule, qui est en grande partie du vinaigre; vient ensuite une huile jaunâtre et ténue, avec du gaz carbure dihydrique et de l'acide carbonique, pour l'issue desquels le récipient doit être tubulé; en même temps, il se dépose des cristaux jaunâtres dans le col de la cornue et à la partie supérieure du récipient. Peu à peu l'huile brunit de plus en plus, et alors il ne se forme plus de cristaux. Sur la fin, l'huile devient noire et épaisse comme de la poix. Les cristaux qui se trouvent dans le col de la cornue sont de l'acide succinique, sali par de l'huile empyreumatique.

C'est dans les fabriques où l'on grille le succin pour la préparation des vernis, qu'on obtient surtout beaucoup d'acide succinique; car le meilleur moment pour arrêter le grillage destiné à rendre le succin soluble dans l'alcool et les huiles grasses, est précisément celui où cesse le développement de l'acide. Ordinairement, on compte une demi-once d'acide succinique par livre de succin. Suivant Barth, on en obtient le double en pulvérisant le succin, le mêlant, avant de le distiller, avec un vingt-quatrième à un seizième d'acide sulfurique et un vingt-quatrième d'eau, et le grillant, dans un vase plat, jusqu'à ce que la masse soit devenue d'un brun café.

Digitized by Google

L'acide obtenu est jaune ou brun-jaunâtre et très-sali par de l'huile, dont on a de la peine à le débarrasser. On le dissout dans l'eau produite par la distillation du succin, et on le filtre à travers du papier humide, qui retient l'huile simplement mêlée avec lui. Quant à la liqueur brune qui traverse le papier, voici comment on la purifie :

1° On la fait digérer avec du charbon animal, et de préférence avec celui qu'on obtient dans la préparation du bleu de Prusse; on la filtre ensuite, puis on fait évaporer et cristalliser la liqueur incolore.

Ce procédé ne débarrasse pas l'acide de l'huile qui s'y trouve mêlée, et ne fait que décolorer cette dernière. Aussi, de claire qu'elle était d'abord, la liqueur filtrée redevient peu à peu jaune et brune, à mesure qu'on l'évapore, parce que, pendant cette opération, l'huile s'oxide et prend une couleur plus foncée. Fourcroy était tombé dans l'erreur, lorsqu'il disait, qu'en faisant bouillir l'acide avec la poudre de charbon sa nature était altérée.

2° L'acide, dissous et évaporé ensuite, est sublimé dans un matras de verre, mais à la plus douce chaleur possible : pour cela, on se contente de poser les charbons l'un après l'autre sous le matras. Du reste, on procède de même qu'il a été dit en parlant de la sublimation de l'acide benzoïque. L'acide qui résulte de cette opération est blanc comme la neige et brillant.

3° On sature l'acide impur avec du carbonate potassique, dont il ne faut toutefois pas mettre un excès; après quoi l'on fait bouillir le succinate potassique avec du charbon animal en poudre, on filtre la liqueur, et on y verse de l'acétate plombique, jusqu'à ce qu'il ne se fasse plus de précipité. Le succinate plombique qui se précipite est ensuite bien lavé avec de l'eau froide et séché. Dix parties de ce sel exigent, pour se décomposer, trois parties d'acide sulfurique, pesant 1,85, et préalablement étendu de vingt à trente fois autant d'eau.

Ce procédé entraîne la perte d'une certaine quantité de l'acide lui-même, parce que le succinate plombique

n'est point absolument insoluble dans l'eau; mais, en revanche, l'acide qu'on obtient est d'une pureté parfaite.

On a aussi proposé de purifier l'acide succinique en le faisant bouillir avec de l'acide nitrique, qui détruit l'huile, sans attaquer l'acide; mais alors ce sont les produits de la décomposition de l'huile qui altèrent sa pureté.

L'acide succinique donne des cristaux incolores et translucides, qui sont des prismes droits terminés par quatre facettes placées sur les angles latéraux, et dont la pesanteur spécifique est de 1,55. Ces cristaux sont de l'acide succinique aqueux. Il a une saveur particulière, faiblement acide, qui retient toujours quelque chose de l'huile adhérente à l'acide, et qui se conserve presqu'au même degré dans les succinates. Il est volatil et se sublime sans laisser de résidu, lorsqu'il ne contient point d'huile. Après avoir été purifié par la poudre de charbon, il contient encore un peu d'huile, qu'il abandonne à la distillation. Vingt-cinq parties d'eau froide et trois d'eau bouillante en dissolvent une d'acide succinique. L'alcool froid le dissout difficilement, mais une partie et demie d'alcool bouillant en opère la solution. Il n'est détruit, ni par l'acide sulfurique, ni par l'acide nitrique.

Les succinates se décomposent à la distillation sèche, et leur acide se convertit en huile empyreumatique, eau, acide acétique, gaz acide carbonique et gaz carbure d'hydrogène. L'acide succinique est composé de 48,48 parties de carbone, 3,96 d'hydrogène, et 47,56 d'oxigène. Sa capacité de saturation est de 15,853, c'est-à-dire du tiers de la quantité d'oxigène qu'il contient, et par conséquent très-voisine de celle de l'acide acétique.

On l'emploie en médecine à l'intérieur, et en chimie pour séparer le fer du manganèse dans l'analyse des corps contenant du fer.

Comme il est fort cher, on le trouve souvent falsifié dans le commerce. On l'imite avec de l'acide tartrique ou du sursulfate potassique, humecté avec de l'huile de succin. Pour s'assurer de son degré de pureté, on le

Digitized by Google

fait chauffer dans une cuiller : s'il est pur, il se volatilise; s'il est sophistiqué, il laisse, dans le premier cas, beaucoup de charbon, et, dans l'autre, du sursulfate potassique. Quelquefois aussi l'acide falsifié n'est que du sel ammoniac mêlé avec de l'huile de succin et un peu d'acide hydrochlorique : alors il se volatilise également, mais il exhale une odeur ammoniacale quand on le mêle avec la chaux.

Avant de quitter les acides végétaux, je vais encore établir la comparaison entre les élémens, supposés sous forme de gaz et calculés en volumes relatifs, de ceux d'entre ces acides qui ont été analysés exactement jusqu'à ce jour.

ACIDES.	OXIGÈNE.	CARBONE.	HYDROGÈNE.
Oxalique	3	2	»
Formique	3	2	2
Succinique	3	4	4
Acétique	3	4	6
Gallique	3	6	6
Benzoïque	3	15	12
Citrique	4	4	4
Tartrique	5	4	5
Malique	6	9	6
Pyromucique	6	9	4
Mucique	8	6	10

Il faut remarquer que ces volumes ne sont pas de simples approximations, mais les proportions exactes.

10. *Des acides du cyanogène.*

Nous avons vu précédemment, pag. 337, tom. I, que le carbone et le nitrogène, en se combinant ensemble, à volumes égaux, produisent un corps qu'on appelle cyanogène, et qui, comme le chlore, le brome et l'iode, a toutes les propriétés d'un corps halogène.

Le cyanogène forme, avec l'oxigène, trois acides,

nommés *cyaneux*, *fulminique* et *cyanique*. Les deux premiers paraissent avoir la même composition, et, dans l'état actuel de nos connaissances à leur égard, présentent l'énigme de deux corps différens ayant la même composition et la même capacité de combinaison.

Acide cyaneux. Lorsqu'on fait passer du gaz cyanogène dans la dissolution d'une base salifiable, par exemple, dans un mélange de baryte et d'eau, la baryte se décompose, une portion du cyanogène se combine avec son radical métallique, le barium, et forme du cyanure barytique; tandis que l'oxigène de la baryte se combine avec une autre portion du cyanogène, et produit de l'acide cyaneux, dont la combinaison avec la baryte non décomposée donne naissance à du cyanite barytique. Ce qui se passe ici est donc absolument semblable à ce qui arrive toutes les fois que du chlore ou de l'iode se combine avec une base salifiable. Mais lorsqu'on opère sur du cyanogène, la facilité avec laquelle ses élémens contractent d'autres combinaisons, fait qu'il s'opère une décomposition de l'eau, dont les résultats sont de l'acide carbonique, de l'ammoniaque et le sousnitrure brun de carbone, dans lequel le cyanogène a tant de tendance à se convertir. Voilà ce qui donne une apparence compliquée à cette opération.

Vauquelin fut le premier qui, en 1818, donna lieu de soupçonner l'existence de l'acide cyaneux; mais c'est à Wœhler qu'on doit la connaissance positive, et de l'existence, et de la composition de cet acide.

L'acide cyaneux se forme de plusieurs manières différentes, mais jamais autrement qu'en contact avec des bases salifiables. Quoique la manière que je viens d'indiquer soit la meilleure pour mettre en évidence l'analogie du cyanogène avec les autres corps halogènes, ce n'est cependant pas une de celles qu'on peut employer ici avec avantage. Wœhler a indiqué les méthodes suivantes :

1° On distille de l'urate mercurique dans une cornue, et l'on reçoit les produits gazeux dans de la baryte caus-

Digitized by Google

tique mêlée avec de l'eau. Le cyanure barytique qui se forme en même temps est décomposé par un courant de gaz acide carbonique, et l'on précipite ensuite le cyanite barytique de la liqueur filtrée, par le moyen de l'alcool.

2° On fait passer du gaz cyanogène sur du carbonate potassique rougi au feu. La masse entre en fusion au bout de quelques instans, il se dégage de l'acide carbonique, et l'on finit par obtenir un mélange de cyanite et de cyanure potassiques.

3° On fait fondre du cyanure mercurique avec du carbonate potassique, ce qui fournit les mêmes produits, plus du mercure à l'état métallique.

4° On mêle 13 parties de cyanure mercurique avec 2 de salpêtre, et l'on brûle le mélange, par petites portions, dans un creuset rouge

5° On mêle 4 parties de prussiate de potasse effleuri (cyanure potassique avec cyanure ferreux), avec 3 de salpêtre, et on les projette peu à peu dans un creuset rouge; un peu du cyanite potassique formé, se volatilise, sous la forme d'une épaisse fumée blanche, qui se condense à la surface des corps froids.

6° On fait détonner du sang desséché ou du charbon, provenant de la calcination du sang, en vase clos, avec un peu de salpêtre.

7° On mêle exactement du sel effleuri de lessive de sang avec un poids égal au sien de suroxide manganique réduit en poudre fine, et on chauffe la masse jusqu'à ce qu'elle rougisse faiblement : si l'incandescence était portée trop loin, une partie de l'acide cyaneux formé se décomposerait, tandis que l'oxide manganique se réduirait à l'état d'oxide manganeux.

Dans toutes ces opérations, il se forme du cyanite potassique, et la dernière est celle qui en donne le plus.

Liebig conseille, pour éviter que la chaleur ne devienne trop forte, de rassembler le mélange de suroxide manganique et de cyanure ferroso-potassique en un tas conique, qu'on allume par le sommet; après quoi il

continue à brûler de lui-même, jusqu'à ce que tout soit oxidé.

La masse saline que l'on a obtenue, étant froide, on la réduit en poudre très-fine, et on la fait bouillir avec de l'alcool dont la pesanteur spécifique soit de 0,86. Par le refroidissement de la liqueur, il se précipite des écailles de cyanite potassique, semblables à celles du chlorate potassique. On décante l'alcool de dessus les cristaux, on le fait bouillir avec de nouvelle poudre saline; on filtre le liquide bouillant, on met à part les cristaux qu'il donne en se refroidissant, et on continue de même jusqu'à ce que l'alcool cesse de fournir des cristaux par le refroidissement.

On obtient de cette manière l'acide cyaneux combiné avec de la potasse. Il a bien été possible d'étudier et de fixer sa composition, mais on n'a pas encore réussi à retirer l'acide cyaneux pur, des cyanites. Wœhler a trouvé que les acides dégagent des cyanites secs une odeur acide pénétrante, semblable à celle de l'acide acétique; mais elle disparaît bientôt, et il n'est pas parvenu à condenser ou à recueillir le principe odorant. Liebig a remarqué que, lorsqu'on décompose incomplètement le cyanite argentique sous de l'eau, dans laquelle on fait arriver un courant de gaz sulfide hydrique, la liqueur devient acide, et il présume qu'elle renferme de l'acide cyaneux; mais elle se décompose très-promptement. La cause qui s'oppose à la production de l'acide cyaneux par ce moyen, tient à sa composition; en effet, mis en contact avec l'eau, ces deux corps se décomposent réciproquement. Le carbone de l'acide se combine avec l'oxigène de l'eau, son nitrogène avec l'hydrogène, et de là résulte de l'acide carbonique d'une part, et de l'ammoniaque de l'autre, qui forment ensemble du bicarbonate ammonique. C'est pour cela qu'en versant un acide dans une dissolution de cyanite potassique, il se dégage de l'acide carbonique avec effervescence, et l'acide ajouté se combine avec la potasse et l'ammoniaque, contenues dans la liqueur.

Plus tard, Wœhler a découvert un moyen d'avoir de l'acide cyaneux pur, qui consiste à chauffer l'acide cyanique anhydre, dont je parlerai plus bas, dans un petit appareil distillatoire. Une partie de l'acide se sublime sans altération, tandis qu'une autre se transforme en acide cyaneux, avec dégagement de nitrogène et d'acide carbonique; en refrodissant beaucoup le récipient, les vapeurs de l'acide cyaneux s'y condensent sous forme de stries minces, comme celles de l'éther, qui coulent le long des parois internes du vase, et se rassemblent en un liquide transparent et incolore, qui est l'acide cyaneux anhydre. Il jouit d'une odeur pénétrante, est très-volatil, et irrite fortement les yeux. Mêlé avec de l'eau, il s'échauffe et se transforme, comme je viens de le dire, en carbonate ammonique. Si le récipient, dans lequel l'acide s'est condensé, n'était pas parfaitement sec, il s'y dépose quelques cristaux d'urée, matière organique particulière à l'urine, qui est toujours produite lorsqu'on met l'acide cyaneux en contact avec l'ammoniaque. On ne sait rien sur les autres propriétés de l'acide cyaneux pur.

L'acide cyaneux est composé d'un volume de gaz oxigène et de deux volumes de cyanogène gazeux (c'est-à-dire deux volumes de carbone et deux de nitrogène); ce qui fait, en poids, 35,56 parties de carbone, 41,18 de nitrogène, et 23,26 d'oxigène. Sa capacité de saturation est égale à la quantité d'oxigène qu'il contient. Il est clair que, comme deux volumes de carbone (qui, avec quatre volumes d'oxigène, donnent de l'acide carbonique), prennent à l'acide un volume et à l'eau trois volumes d'oxigène, il se dégage six volumes d'hydrogène, qui, avec deux volumes de nitrogène, produisent de l'ammoniaque, et que, ces affinités étant plus fortes, l'acide cyaneux doit être décomposé sur-le-champ par l'eau.

Acide fulminique. Je dois rattacher à l'histoire de l'acide cyaneux celle d'une autre combinaison, contenant du cyanogène et de l'oxigène, dont la nature n'est point encore parfaitement connue, mais que les recher-

ches dont elle a été l'objet semblent autoriser à ranger ici. C'est l'*acide fulminique*, découvert depuis peu par Liebig, et ainsi nommé parce qu'il a la propriété, même lorsqu'il est uni aux plus fortes bases, de se décomposer, avec une explosion des plus violentes, par l'effet de la percussion ou de l'élévation de la température. A la vérité, on connaissait déjà depuis long-temps, sous les noms d'argent et de mercure fulminans, deux des sels formés par cet acide, sans savoir au juste quelle était leur composition. Plusieurs personnes ayant été tuées ou mutilées en se livrant sans précaution à des recherches sur ces dangereuses préparations, il n'est pas surprenant qu'on soit resté long-temps sans les examiner. Mais Liebig a parfaitement démontré depuis peu que ce sont des sels produits par un acide particulier, susceptible d'être transporté à d'autres bases salifiables; et, conjointement avec Gay-Lussac, il a prouvé que cet acide est composé de cyanogène et d'oxigène.

L'acide fulminique se forme quand on fait dissoudre une partie d'argent, ou une partie et deux tiers de mercure, dans vingt d'acide nitrique, dont la pesanteur spécifique soit de 1,36 à 1,38, qu'on mêle ensuite la dissolution avec vingt-sept parties d'alcool, pesant 0,85, qu'on fait bouillir le mélange sur un bain de sable, qu'on le retire aussitôt qu'il commence à se troubler, et qu'on le refroidit par le moyen d'alcool qu'on y verse peu à peu, jusqu'à ce qu'on en ait ajouté une quantité à peu près égale à celle qui avait été employée la première fois. Cependant l'ébullition continue d'elle-même, et la liqueur monterait par-dessus les bords du vase, si on ne la refroidissait pas toujours, en y versant du nouvel alcool. Dès que tout mouvement y a cessé, on la filtre, et on lave le résidu sur le filtre avec de l'eau distillée, jusqu'à ce que celle-ci ne prenne plus d'acide libre. Ce qui reste enfin sur le papier est du fulminate argentique ou mercureux. On ne doit point y toucher avec des corps durs, parce que la moindre cause suffit pour qu'il fasse explosion d'une manière terrible, même lorsqu'il est

Digitized by Google

humide ou entouré de liquide. Quand je décrirai ces corps parmi les autres sels, je ferai connaître le danger qui accompagne les expériences sur ces composés, et j'indiquerai les précautions qu'il faut observer avec le plus grand soin lorsqu'on se livre à des recherches qui les concernent.

La formation de l'acide fulminique a lieu aux dépens de l'acide nitrique et de l'alcool. L'acide nitrique fournit le nitrogène et peut-être aussi l'oxigène. Quant au carbone, il provient de l'alcool. Le peu de solubilité de la nouvelle combinaison dans la liqueur, paraît la soustraire à la décomposition, qui, sans cette circonstance, serait la suite nécessaire de l'action prolongée de l'acide. Voilà pourquoi les métaux dont les fulminates sont plus solubles dans le liquide acide, ne peuvent point produire d'acide fulminique comme l'argent et le mercure. Mais lorsqu'on mêle du fulminate argentique ou mercureux avec de l'eau, et qu'on ajoute au mélange un métal doué d'affinités plus puissantes, celui-ci se combine avec le cyanogène et l'oxigène, et la moitié de l'argent ou du mercure se sépare à l'état métallique. C'est ainsi qu'on se procure, par exemple, les fulminates ferreux, zincique et cuivrique.

Jusqu'à présent on n'a pas pu obtenir, l'acide fulminique, soit isolé, soit aqueux. Toutes les fois qu'on cherche à le séparer des bases salifiables par un acide plus puissant que lui, ses élémens se combinent dans d'autres proportions. Les oxacides le convertissent en acide hydrocyanique (cyanide hydrique) et en ammoniaque. Les hydracides donnent lieu à la formation de nouveaux acides, composés de cyanogène et du radical de l'hydracide. Les acides hydrochlorique (chloride hydrique) et hydriodique (iodide hydrique) donnent naissance à de l'acide hydrocyanique, et il reste en dissolution dans la liqueur un nouveau corps acide, composé de chlore ou d'iode, avec du carbone, du nitrogène et de l'hydrogène. Gay-Lussac et Liebig disent seulement que ces acides existent; mais on ne s'est point encore livré à l'étude de

leurs propriétés. Le sulfide hydrique ne produit pas d'acide hydrocyanique, mais un liquide acide, dont les propriétés ont de l'analogie avec celles de l'acide hydrosulfocyanique. La plupart des expériences tendant à isoler l'acide fulminique ont été faites jusqu'à présent sur le fulminate argentique.

Liebig a trouvé que quand on traite du fulminate argentique par une dissolution de potasse, de soude, de baryte, ou de chaux caustiques, une partie de l'oxide argentique se précipite, et qu'on obtient un sel plus soluble, dans lequel l'alcali a pris la place de l'oxide argentique. (Selon les expériences de Liebig, il se sépare dans ce cas un tiers de l'oxide argentique, d'après celles qu'il a faites avec Gay-Lussac, cette quantité s'élève à la moitié.) La nouvelle combinaison est un sel double d'oxide argentique et de la base ajoutée. Lorsqu'on le traite par l'acide nitrique, celui-ci s'empare de la base la plus forte, et il se forme un précipité, qui est du surfulminate argentique, doué, comme le fulminate neutre, de la faculté de faire explosion. Cette propriété de donner naissance à des sursels paraît s'étendre aux combinaisons de l'acide fulminique avec la plupart des bases. Il est probable que l'eau entre comme partie constituante dans ces sels, de manière qu'ils sont composés, par exemple, de fulminate argentique et d'acide fulminique aqueux, comme il arrive dans tous les sursels préparés par la voie humide.

Quant à ce qui concerne la composition de l'acide fulminique proprement dit, on ne sait encore rien de bien positif à cet égard. Dans les expériences faites anciennement sur sa décomposition, on avait toujours obtenu de l'acide carbonique, de l'ammoniaque et de l'eau, dans des proportions qui permettaient de considérer ces préparations fulminantes comme des sels doubles d'acide oxalique avec de l'ammoniaque et de l'oxide argentique ou mercureux; et l'on croyait que leur propriété fulminante tenait à la décomposition instantanée de l'acide oxalique aux dépens de l'oxide métallique. Liebig obtint presque le même résultat, lors-

Digitized by Google

que, dans ses premières expériences, il décomposa des fulminates mêlés avec de la magnésie caustique, ce qui eut lieu sans explosion.

Dans les expériences qu'il a faites depuis, avec Gay-Lussac, ces deux chimistes ont trouvé que l'hydrogène n'entre point dans la composition des fulminates. Ils sont parvenus à mêler du fulminate argentique bien sec avec de l'oxide cuivrique, à dépouiller le mélange dans le vide de toute humidité hygroscopique, et à le brûler ensuite d'après le procédé suivi pour l'analyse des corps organisés. Le résultat a été que le fulminate argentique contient les mêmes élémens, dans les mêmes proportions que le cyanite argentique, et que c'est, par conséquent, du cyanite argentique. Du reste, Gay-Lussac et Liebig ont cru devoir conserver le nom d'acide fulminique, jusqu'à ce que les résultats de leurs expériences fussent constatés.

Cependant il y a des différences si prononcées entre les combinaisons de l'acide cyaneux et celles de l'acide fulminique, qu'on peut difficilement admettre l'identité de composition des deux acides, à moins d'en avoir les preuves les plus positives. Le cyanite potassique peut être fondu à la chaleur rouge, sans qu'il se décompose, il ne dissout pas le cyanite argentique, et ne forme point avec lui de sel double; le fulminate potassique et argentique, au contraire, privé de tout son oxide argentique par une addition circonspecte de sulfure potassique, se constitue de nouveau à l'état de fulminate double, lorsqu'on y ajoute du nitrate argentique. Le cyanite argentique ne brûle que faiblement et avec un bruit léger, quand on le chauffe; au contraire, le fulminate argentique peut à peine être touché sans faire explosion, et comme le sursel ou les doubles sels à base alcaline font également explosion, la cause de ce phénomène tient à l'acide lui-même, et ne provient pas principalement de ce que la base combinée avec lui abandonne son oxigène. Liebig assure néanmoins, dans des mémoires publiés depuis, que quand les fulminates ne contiennent

pas un oxide métallique facile à décomposer; que, par exemple, lorsqu'on met du fulminate argentique et barytique en digestion avec du zinc, l'argent se réduit, et qu'on obtient du fulminate zincique et barytique, qui, chauffé à + 150 degrés, se décompose avec sifflement, mais sans explosion. Cependant cela n'explique pas pourquoi le cyanite argentique ne fait point explosion. Les cyanites sont décomposés par l'eau; les fulminates ne le sont point. Autant qu'on peut en juger d'après les analyses faites jusqu'à ce jour, les acides cyaneux et fulminique ont absolument la même composition. Liebig a même dit que le fulminate argentique, décomposé par le gaz sulfide hydrique, avec les mêmes précautions qu'on emploie pour le cyanite argentique, donne aussi la même liqueur acide, contenant de l'acide cyaneux.

Acide cyanique. Cet acide a été obtenu tout nouvellement par Serullas; il l'obtint en décomposant le chloride cyanique (perchlorure de cyanogène) par l'eau. En soumettant cet acide à un examen approfondi, Wœhler trouva qu'il était identique avec celui que les chimistes connaissent déjà, depuis Scheele, sous le nom d'acide pyro-urique, quoique sa composition n'ait été découverte que par Serullas.

Ce chimiste prépare l'acide cyanique en faisant bouillir le chloride cyanique bien pulvérisé avec de l'eau, dans un matras à long col. Le chloride est décomposé; le chlore se combine avec l'hydrogène, et le cyanogène avec l'oxigène de l'eau. Une portion du chloride est entraînée par les vapeurs, mais elle se condense dans le col du matras, qui a besoin pour cela d'être long, et redescend avec l'eau. Quand le chloride est décomposé, on verse la dissolution dans une capsule, et on l'évapore presqu'à siccité. Le résidu salin est alors trituré, et lavé, sur un filtre, avec de l'eau froide, jusqu'à ce que la liqueur ne trouble plus une dissolution acide d'argent. Ce qui reste sur le filtre est l'acide cyanique.

Wœhler indique un moyen plus facile et plus économique pour le préparer; il consiste à chauffer douce-

ment des cristaux d'urée parfaitement pure dans un matras de verre, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de carbonate ammonique. Bientôt il se sépare de l'urée en fusion une matière solide et grenue; la masse prend la consistance d'une bouillie, et finit par laisser une poudre sèche, grise ou d'un blanc sale. L'opération est alors terminée. Cette poudre est l'acide cyanique. Pour le purifier, on le dissout dans l'eau bouillante; il se dépose, par le refroidissement de la liqueur, sous forme de petits cristaux brillans parfaitement blancs.

L'acide cyanique est incolore, inodore et presque insipide; il rougit le papier de tournesol. Exposé à la chaleur du mercure bouillant, il se sublime en partie sous forme d'aiguilles blanches, brillantes; tandis qu'une autre partie se transforme, ainsi que je l'ai déjà dit, en acide cyaneux, acide carbonique et nitrogène. D'après Wœhler, il peut être obtenu à l'état anhydre, et à l'état aqueux. Préparé par les méthodes indiquées, il est aqueux. Ses cristaux sont des rhomboëdres, d'après Serullas; d'après Wœhler, ils appartiennent au système prismatique oblique (zwey-und ein-gliedriges system). A l'air chaud, ils perdent 23,4 pour cent d'eau, deviennent laiteux et opaques, et passent à l'état d'acide anhydre, que l'on peut aussi obtenir sous forme cristalline, en le dissolvant à chaud dans l'acide sulfurique ou hydrochlorique concentré, et laissant refroidir la dissolution. Par un refroidissement lent, on obtient des octaëdres carrés réguliers; refroidi promptement, l'acide cristallise en prismes à quatre pans, un peu obliques, et terminés par des pyramides à deux faces. Chauffés avec le contact de l'air, ces cristaux n'effleurissent pas; mais, en poussant la chaleur davantage, ils décrépitent fortement. Il est à remarquer que l'acide cyanique se dissout, à l'aide de la chaleur, dans les acides sulfurique, nitrique et hydrochlorique, sans subir d'altération. Il forme, avec les bases salifiables, des sels particuliers, qui sont décomposés par l'action du feu, mais ne fulminent pas.

Cet acide est composé de 62,257 parties de cyanogène et 37,743 d'oxigène : ce qui fait un volume du premier et deux du second, c'est-à-dire le double de ce qu'on trouve dans l'acide cyaneux; si l'on prend isolément les élémens qui le constituent, il contient des volumes égaux de chacun.

II. DES HYDRACIDES.

On entend par *hydracides* des acides qui contiennent un corps électronégatif combiné avec de l'hydrogène. Les corps électronégatifs qui peuvent former des acides avec l'hydrogène, sont, ou des halogènes, ou des amphigènes. On partage, d'après cela, ces acides en hydracides des corps halogènes, et en hydracides des corps amphigènes. La première classe comprend les acides hydrochlorique, hydrobromique, hydriodique, hydrofluorique, hydrocyanique, et hydrosulfocyanique; la seconde, l'eau (acide hydrique) considérée comme corps électronégatif, mais qui appartient avec tout autant de droit à la série des oxides électronégatifs, et les sulfide hydrique, sélénide hydrique, et telluride hydrique. Les premiers sont des acides très-puissans, franchement acides, et parfaitement semblables aux oxacides; mais ils ne se combinent point avec les bases salifiables : au lieu de cela, ils les décomposent et produisent des sels haloïdes, l'hydrogène s'unissant au corps amphigène, avec lequel il se sépare. Quand un de ces acides se combine avec un sel haloïde, la combinaison est acide comme un oxisel acide, ainsi que j'aurai occasion de le faire voir plus en détail dans la suite. Au contraire, les hydracides des corps amphigènes se combinent avec les bases, et donnent des sels qui ne sont point acides, mais neutres ou plutôt alcalins, parce que ces acides jouissent de propriétés électronégatives fort peu prononcées. Les oxibases sont décomposées par les hydracides du soufre, du sélénium et du tellure, avec formation d'eau et de sulfobases, de sélénibases ou de

telluribases. Quand l'hydracide se trouve alors en excès, il se combine avec la base de nouvelle formation. Cependant ce dernier cas n'arrive qu'à l'égard de celles qui sont produites par les alcalis ou par les terres alcalines, et on ne l'observe jamais avec les autres.

Les hydracides peuvent, comme les oxacides, être partagés en deux classes, ceux à radical simple, et ceux à radical composé. La seconde ne comprend que ceux qui sont formés par le cyanogène et le sulfocyanogène. Dans la description que je vais donner de ces corps, je parlerai d'abord de ceux qui ont un radical simple; après quoi, je traiterai de ceux dont le radical est composé.

On ne connaît point encore de radical qui donne plus d'un acide avec l'hydrogène, quoique le soufre et l'iode soient susceptibles de se combiner en plusieurs proportions avec celui-ci. Si toutefois on découvrait un jour plusieurs degrés d'acidification avec l'hydrogène, on pourrait baser leurs dénominations sur le même principe que celles des oxacides.

Il y a encore une autre classe d'hydracides, doués de propriétés très-acides et d'affinités puissantes, qui contiennent plus d'un radical, mais qui, dans mon opinion, ne doivent point être mis au nombre des acides à radical composé. Ceux-là naissent lorsqu'un hydracide se combine avec un corps composé du radical de l'hydracide et d'un corps combustible, la plupart du temps électronégatif, par exemple, lorsque de l'acide hydrofluorique se combine avec du fluoride silicique ou du fluoride borique, de l'acide hydrosulfurique avec du sulfide carbonique, de l'acide hydrocyanique avec du cyanure ferreux. Ces combinaisons ont une saveur acide, et se comportent à la manière des acides forts. Lorsqu'elles entrent en contact avec des corps oxidés, l'hydrogène de l'hydracide s'oxide aux dépens de l'oxide, dont le métal prend la place de l'hydrogène; et de là résulte un sel, qu'on doit, à proprement parler, considérer comme composé de deux combinaisons salines. Ainsi, quand on sature exactement de l'acide hydrofluosili-

cique avec une base salifiable, telle que la potasse, il se forme de l'eau et une combinaison de fluoride silicique et de fluorure potassique. Ce qui prouve que, dans ce cas, le fluoride silicique ne peut point être regardé comme principe constituant du radical d'un hydracide, c'est que, si l'on ajoute davantage de potasse, il se sépare de l'acide silicique, et le sel se convertit tout entier en florure potassique. Cependant, quelques chimistes sont tentés de considérer ces corps acides comme des hydracides à radical composé. Quoiqu'il soit indifférent d'admettre cette hypothèse, ou l'autre, pourvu qu'on les envisage toujours de la même manière, il me paraît pourtant qu'on doit ériger en principe qu'un hydracide contient un radical composé, quand une base salifiable mise en excès ne détruit pas la composition de ce radical à la température ordinaire de l'air, et par la voie humide, et qu'au contraire le corps susceptible d'être séparé de la combinaison par un alcali ou par une autre base salifiable ne peut pas être considéré comme faisant partie constituante de l'acide.

Les hydracides sont généralement solubles dans l'eau. Mais on ne connaît aucune combinaison de ces acides avec l'eau qui corresponde aux oxacides aqueux, ou qu'on puisse leur comparer. On pourrait dire, au contraire, que les oxacides aqueux sont analogues aux hydracides anhydres, quant à leur nature, ainsi que j'aurai plus tard occasion de le faire voir, en parlant des sels que les hydracides forment avec les bases.

Il n'y a qu'un seul hydracide, l'acide hydrochlorique, qui puisse être produit par le contact immédiat du radical avec le gaz hydrogène. Mais la manière la plus ordinaire d'obtenir ces acides consiste à traiter une combinaison du radical de l'hydracide avec un des métaux qui sont susceptibles de décomposer l'eau, par un oxacide aqueux, communément l'acide sulfurique ; le métal s'oxide aux dépens de l'eau, et l'hydrogène, au lieu d'être mis en liberté, se combine avec le corps ha-

logène ou amphigène mis à nu, et produit ainsi un acide qui s'échappe à l'état de gaz, ou passe dans le récipient, à l'état liquide.

A. DES HYDRACIDES A RADICAL SIMPLE.

1. *De l'acide hydrochlorique.*

L'*acide hydrochlorique* (*chloride hydrique*, *acide muriatique*), connu depuis bien long-temps sous le nom d'*acide marin*, était redevable de cette dénomination au sel marin, par la décomposition duquel, au moyen de l'acide sulfurique, on l'obtenait.

On ne le rencontre dans la nature que parmi les produits de l'action volcanique. Il est une des substances aériformes qui sortent du cratère des volcans, au voisinage desquels on le trouve quelquefois aussi à l'état de liberté, dans des flaques d'eau.

Le sel marin est composé de chlore et d'un métal appelé sodium. Lorsqu'on verse dessus de l'acide sulfurique aqueux, le sodium se combine avec l'oxigène de l'eau, et produit de la soude, dont l'union avec l'acide sulfurique donne naissance à du sulfate sodique; tandis que le chlore et l'hydrogène, en se combinant à l'état naissant, forment de l'acide hydrochlorique.

Pour préparer cet acide, on se sert d'un appareil représenté pl. IV, fig. 1. On introduit d'abord le sel marin dans la cornue, par la tubulure de laquelle on verse ensuite de l'acide sulfurique concentré. On se sert volontiers, dans ce cas, d'un tube de sûreté (voyez-en la description dans l'Appendice), à l'aide duquel on peut verser l'acide peu à peu, par petites portions, et qui, tout en lui permettant d'entrer librement dans la cornue, ferme néanmoins le passage au gaz acide hydrochlorique qui se dégage. Cent parties de sel en exigent 84 d'acide sulfurique dont la pesanteur spécifique soit de 1,85. Dès que l'acide entre en contact avec le sel, il s'opère un dégagement de gaz, avec boursoufflement de la masse, qui monterait hors de la cornue si l'on introdui-

sait tout l'acide à la fois. On lute cette cornue à un récipient, qui est également tubulé et garni d'un tube allant se rendre dans un flacon à moitié plein d'eau distillée. Le récipient est destiné à recevoir tout ce qui pourrait s'échapper accidentellement de la cornue, ainsi que la petite quantité d'acide liquide moins pur qui passe ordinairement vers la fin de l'opération. On place la cornue dans un bain de sable; mais on ne commence à faire du feu dessous que quand tout l'acide sulfurique y a été introduit.

Comme la cornue employée à cette opération est ordinairement perdue, et que, dans beaucoup d'endroits, les cornues tubulées sont aussi chères que difficiles à se procurer, on peut se servir, avec le même avantage, soit d'une bouteille de verre ronde, de grandeur convenable, soit d'une cruche de grès. On garnit l'orifice de ce vase d'un bouchon en bois bien ajusté, que traversent deux tubes, celui de sûreté, dont j'ai déja parlé, et un autre, qui doit ne pas être trop mince, pour donner issue au gaz. Le bouchon peut être de liége au besoin; car, bien que l'acide l'attaque, il n'en ferme pas moins parfaitement le vase lorsque l'opération ne dure pas trop long-temps, et peut facilement être remplacé par un autre, s'il vient à être détruit. Cependant il vaut mieux employer des bouchons de stéatite (speckstein). On bouche toutes les fissures avec un lut d'argile et de vernis à l'huile de lin (*voyez* l'article *Lut* dans l'Appendice). Le tube de dégagement traverse un bouchon hermétiquement adapté à un récipient tubulé, qui peut alors être fort petit, et qu'on peut aussi remplacer par une bouteille dont le col soit assez large pour permettre que son bouchon reçoive en même temps le tube de dégagement. Comme l'action de l'acide sur le liége du récipient n'est pas favorisée par la chaleur, il ferme ordinairement bien pendant toute la durée de l'opération. La fig. 9, pl. IV, représente cet appareil. A est une bouteille verte, ordinaire, qui peut contenir deux à trois cents pouces cubes; BB une bassine dans la-

Digitized by

quelle la bouteille est entourée de sable, et qu'on peut chauffer dans un fourneau disposé à cet effet; C le tube de sûreté; D le tube de dégagement, qui, de même que le précédent, est adapté hermétiquement avec du lut à l'huile de lin dans un bouchon de bois percé de trous; E un petit récipient tubulé, pour recevoir le liquide aqueux qui distille; F un tube recourbé qui traverse un bouchon de liége dans la tubulure du récipient, et conduit le gaz dans le flacon H, rempli d'eau à moitié; I un support pour porter le récipient; G indique l'extrémité la plus courte du tube F, laquelle vient plonger dans le récipient. Après que le tube est adapté dans le bouchon de liége, on l'entoure, au-dessous du bouchon, d'un fil de platine, que l'on tourne de manière qu'il descende dans le vase comme un prolongement du tube. Le but de cette disposition est de fournir occasion au liquide qui commence à se condenser dans le tube vers la fin de l'opération, de couler dans le récipient. Dans le cas contraire, il est toujours poussé en avant par le gaz, et finit par arriver dans le flacon, où il altère la pureté de l'acide, car il est ordinairement coloré.

La préparation de l'acide hydrochlorique sous forme liquide est une des opérations les plus ordinaires dans les laboratoires de chimie, et cet acide est un des réactifs les plus usités, à l'égard duquel on a besoin d'une pureté tellement absolue, qu'on ne doit pas s'en rapporter aux fabricans sur cet article.

Autrefois, on était dans l'usage d'étendre l'acide sulfurique d'eau, de manière que l'acide hydrochlorique passait à l'état liquide dans le récipient. Ce procédé exigeait communément qu'on le distillât une seconde fois, afin de l'obtenir pur. Mais, en suivant celui que j'ai décrit ci-dessus, l'acide se dégage sous forme de gaz, et le tube qui part du récipient ne porte que du gaz dans l'eau du flacon destiné à recevoir l'acide. Cette eau s'échauffe, et, si on n'avait pas soin de rafraîchir le flacon, elle prendrait une température telle, que l'ab-

sorption du gaz en deviendrait fort difficile. C'est pourquoi on plonge le flacon dans un autre vase plein d'eau froide, qu'on renouvelle souvent, ou à laquelle on mêle, soit de la glace, soit de la neige, si les circonstances le permettent. Le gaz qui passe d'abord traverse l'eau, et ses bulles laissent une faible fumée, lorsqu'elles crèvent à la surface. Cet effet est dû à l'air atmosphérique du vaisseau, qui se mêle avec le gaz acide hydrochlorique déjà condensé en vapeur. La quantité d'air diminue bientôt, les bulles ascendantes deviennent de plus en plus petites, et elles finissent par disparaître entièrement. Ensuite le gaz, qui forme un courant rapide, est absorbé avec un bruit occasionné par le claquement du liquide au moment où le gaz disparaît, et l'on voit en même temps un liquide pesant couler sans cesse en stries épaisses de l'orifice du tube au fond du flacon. Cette circonstance permet de ne pas enfoncer profondément le tube dans l'eau, mais de lui en faire seulement toucher la surface. Car c'est toujours par le fond que le liquide commence à se saturer, et seulement à la fin la surface s'en charge. Moins le tube plonge dans l'eau, plus il est facile de tenir fermées les jointures de l'appareil, par des raisons qu'on n'a pas de peine à concevoir. Lorsque le gaz commence à ne plus être absorbé, on enlève le flacon, et on le remplace par un autre rempli d'eau fraîche.

Si l'on veut recueillir l'acide à l'état gazeux, on remplace le tube de dégagement dont j'ai parlé par un autre tube courbé de manière à pouvoir être introduit dans une cuve à mercure, et l'on ferme le tube de sûreté avec un bouchon, ou bien on verse du mercure dedans, sans quoi la pression du mercure de la cuve refoulerait le gaz par le tube de sûreté. Il ne faut commencer à recueillir le gaz sur le mercure que quand l'opération dure depuis assez long-temps déjà, pour que le gaz soit absorbé par l'eau sans résidu sensible. Mais de quelque manière qu'on s'y prenne, même en opérant très-en grand, l'air atmosphérique contenu dans l'appa-

Digitized by Google

reil n'est jamais entièrement expulsé, quoiqu'il diminue sans cesse, et l'on trouve toujours qu'après l'absorption du gaz par l'eau, il en reste une quantité, quoique à la vérité presque inappréciable.

Le sel marin et l'acide sulfurique qu'on emploie sont rarement assez exempts d'humidité pour qu'il ne s'y trouve pas un peu d'eau, qui n'est point nécessaire pour la production du gaz acide hydrochlorique. Cette eau passe vers la fin de l'opération, et les vaisseaux se remplissent alors de vapeurs aqueuses, que le moindre refroidissement condense; d'où résulte un vide, que l'air extérieur tend à remplir, de sorte que, pressant sur l'acide dans le flacon, il le chasserait dans le récipient; pour obvier à cet inconvénient, le tube de sûreté est disposé de manière à permettre que l'air entre facilement par lui, tout en empêchant que le gaz acide hydrochlorique ne puisse s'échapper.

L'acide hydrochlorique est un gaz permanent à la température et sous la pression ordinaires de l'air, mais qui se liquéfie sous une pression de quarante atmosphères, à une température de + 10 degrés. Davy traita du sel ammoniac par l'acide sulfurique, dans un tube de verre soudé aux deux extrémités, d'après le procédé que j'ai indiqué à l'occasion de l'acide carbonique, et obtint de cette manière un liquide jaunâtre. Faraday a fait voir ensuite que cette couleur est due à du fer, et que l'acide hydrochlorique liquide est incolore. Il réfracte la lumière avec moins de force que l'eau.

L'acide gazeux est incolore. Il a une odeur acide, âcre et suffocante, et répand une fumée épaisse à l'air; ce qui dépend de ce qu'il condense du gaz aqueux, qui le convertit en acide hydrochlorique liquide très-divisé, formant une vapeur visible. Sa pesanteur spécifique est indiquée entre 1,23 et 1,278. Comme ce gaz, d'après ce que j'ai déjà dit en parlant du chlore, est composé de volumes égaux de gaz hydrogène et de chlore gazeux, sans condensation, sa pesanteur spécifique, calculée d'après celle des deux gaz qui le consti-

Digitized by Google

tuent, doit être de 1,269, nombre intermédiaire entre les deux qui viennent d'être cités. Il est composé, en poids, de 97,26 parties de chlore, et 2,74 d'hydrogène.

L'acide hydrochlorique gazeux n'est point décomposé par le charbon, même avec le secours de la plus forte chaleur; mais il l'est par les métaux qui décomposent l'eau, et ces corps se combinent avec le chlore, laissant du gaz hydrogène, qui forme la moitié du volume du gaz acide. Les oxides métalliques le décomposent aussi; le chlore se combine avec le métal, et l'hydrogène avec l'oxigène, produisant de l'eau, qui distille, si l'on fait l'expérience à une température élevée. A la température ordinaire de l'air, les oxides qui constituent les bases les plus fortes développent un haut degré de chaleur lorsqu'elles décomposent le gaz acide hydrochlorique. Si, par exemple, on introduit de la baryte pure et anhydre dans ce gaz, elle se convertit en chlorure barytique, avec dégagement de lumière, et de l'eau se condense sur la paroi interne du vaisseau. Le gaz ne laisse point échapper si facilement son hydrogène sans la présence d'un corps avec lequel le chlore puisse se combiner; et lorsqu'après avoir mêlé ensemble du gaz acide hydrochlorique et du gaz oxigène, on fait passer l'étincelle électrique à travers le mélange, il se forme bien une petite quantité d'eau, et un peu de chlore est mis en liberté, mais la décomposition ne va pas, d'après les expériences de Henry, au-delà d'un trente-cinquième du volume du gaz.

Le gaz acide hydrochlorique est absorbé par l'eau avec une telle avidité, qu'un flacon qui est plein de ce gaz, et qu'on ouvre sous l'eau, s'en remplit aussi vite qu'il ferait étant vide d'air. C'est une belle expérience, qui réussit parfaitement lorsque, par exemple, ayant presque entièrement empli un flacon de gaz sur le mercure, on met le doigt sur son orifice, qu'on le plonge, celui-ci tourné en bas, dans un vase plein d'eau, et qu'on l'ouvre au-dessous de la surface du liquide.

L'eau saturée de gaz acide hydrochlorique forme ce

Digitized by Google

que nous appelons l'acide hydrochlorique concentré. C'est un liquide incolore, qui répand à l'air d'épaisses fumées blanches. Il a une odeur acide et suffocante, une saveur âcre et corrosive. Lorsqu'on tient la température de l'eau à zéro, ou près de ce point, et qu'on la sature à cette température avec du gaz acide, la pesanteur spécifique de l'acide peut être portée jusqu'à 1,2109, et il contient alors, en gaz, jusqu'à 480 fois le volume de l'eau. Si l'on sature l'eau à la température ordinaire de l'air, sa pesanteur spécifique devient de 1,192: elle contient alors 0,383 de son poids de gaz. Une partie de sel marin donne assez de gaz pour saturer une partie d'eau, dont le poids se trouve porté à 1,62. Le liquide parfaitement saturé bout à toute température qui s'élève au-dessus de celle à laquelle la saturation s'est opérée; mais, d'après les expériences de Dalton, un acide dont la pesanteur spécifique est de 1,19, n'entre en ébullition qu'à + 60 degrés, dans un appareil distillatoire, et la quantité de gaz qu'il renferme diminue continuellement, tandis que le point d'ébullition s'élève peu à peu jusqu'à + 110 degrés, terme auquel le liquide passe à la distillation sans éprouver aucun changement, ni sans donner davantage de gaz acide. Sa pesanteur spécifique est alors de 1,094. Quand on fait bouillir de l'acide hydrochlorique liquide d'une faible pesanteur spécifique, la plus grande partie de l'eau s'évapore, jusqu'à ce que l'acide ait acquis assez de concentration pour que sa pesanteur spécifique soit de 1,094; car alors il passe lui-même dans le récipient, sans subir de changement.

L'acide hydrochlorique concentré agit sur les matières organiques de la même manière absolument que l'acide sulfurique. Il les noircit, et détruit leur composition; mais il exerce moins d'action sur les matières animales que sur les végétales. Étendu d'eau, il est inerte; mais si l'on en verse une goutte sur du coton ou du lin, et qu'on le laisse se concentrer par l'évaporation, l'endroit humecté se trouve corrodé et friable. L'acide

liquide a quelquefois une couleur jaune. La cause la plus ordinaire de cette coloration est un peu de matière organique décomposée, par exemple, de lut, de liége, ou autre, qui est entrée dans la composition de l'appareil. Quelquefois cette couleur tient à du fer, et parfois aussi l'acide, après être demeuré en repos pendant quelques jours, dépose une poudre rouge, qui est du sélénium, provenant de l'acide sulfurique qui était sélénifère. Dans aucun de ces cas, l'acide ne peut être employé à titre de réactif, quoiqu'il puisse très-bien servir aux besoins des arts. La table suivante, dressée par Edm. Davy, indique les différences qu'il présente dans sa concentration, d'après celles de sa pesanteur spécifique :

PESANTEUR spécifique.	QUANTITÉ d'acide pour cent.	PESANTEUR spécifique.	QUANTITÉ d'acide pour cent.
1,21	42,43	1,10	20,20
1,20	40,80	1,09	18,18
1,19	38,38	1,08	16,16
1,18	36,36	1,07	14,14
1,17	34,34	1,06	12,12
1,16	32,32	1,05	10,10
1,15	30,30	1,04	8,08
1,14	28,28	1,03	6,00
1,13	26,26	1,02	4,04
1,12	24,24	1,01	2,02
1,11	22,22		

J'ai dit que l'acide hydrochlorique était un des réactifs les plus employés en chimie. Ses usages dans les arts et les manufactures sont aussi très-étendus; de sorte que la connaissance exacte de sa nature est plus nécessaire au chimiste praticien que celle d'aucun autre acide.

Eau régale. — Lorsqu'on mêle de l'acide hydrochlorique avec de l'acide nitrique, l'aspect du liquide change

sur-le-champ : d'incolore qu'il était, il devient jaune, et, si les deux acides étaient concentrés, il prend une odeur de chlore et d'acide nitreux. Ce mélange a reçu le nom technique d'*eau régale*, parce que c'est le meilleur dissolvant de l'or, appelé *roi des métaux* par les anciens chimistes. Le procédé qui convient le mieux pour l'obtenir, consiste à mêler ensemble deux parties d'acide hydrochlorique et une d'eau-forte. Mais on la prépare aussi en dissolvant du nitre dans de l'acide hydrochlorique, ou du sel marin dans de l'acide nitrique. La propriété qu'a ce mélange de dissoudre les métaux, mieux que ne ferait chacun des deux acides pris isolément, tient à ce que, dans la liqueur, il se forme du chlore aux dépens de l'acide nitrique, qui est réduit, par l'hydrogène de l'acide hydrochlorique, à l'état d'acide nitreux; lequel contribue avec le chlore à produire la coloration en jaune, l'un et l'autre étant d'une couleur jaune. Cependant la décomposition s'arrête lorsque la liqueur est saturée de chlore, et celle-ci ne dégage point de gaz chlore, à moins qu'on ne la chauffe; car alors la décomposition continue jusqu'à ce que l'un des deux acides soit entièrement décomposé. Si l'on plonge un métal dans de l'eau régale, il s'empare du chlore, se dissout dans le liquide, et l'opération dure jusqu'à ce que tout le métal soit converti en chlorure métallique, ou l'un des acides décomposé. Si l'opération continue, c'est donc parce que la liqueur ne peut jamais se saturer de chlore libre, celui-ci étant pris à mesure par le métal. Cette dissolution marche plus rapidement à chaud qu'à froid; mais si l'on emploie de l'eau régale trop concentrée, on s'expose à perdre beaucoup de chlore en faisant intervenir la chaleur. La dissolution d'un métal dans l'eau régale est accompagnée d'un dégagement de gaz oxide nitrique, et l'on pourrait conjecturer d'après cela que l'hydrogène de l'acide hydrochlorique ramène l'acide nitrique à l'état d'oxide nitrique; mais Humphry Davy a démontré, par des expériences, qu'un mélange d'acide hydrochlorique et d'acide nitreux

ne possède en aucune manière les propriétés de l'eau régale. En conséquence, le dégagement de l'oxide nitrique tient à la décomposition spontanée de l'acide nitreux en acide nitrique et oxide nitrique, dont j'ai parlé en faisant l'histoire de cet acide.

L'eau régale est d'un usage général pour dissoudre l'or, le platine et les sulfures métalliques, comme aussi pour acidifier le soufre. On s'en sert également dans plusieurs autres cas semblables.

2. *De l'acide hydrobromique.*

Nous ne possédons jusqu'à présent d'autres données sur l'*acide hydrobromique* (*bromide hydrique*) que celles qui résultent des expériences de Balard, qui l'a découvert.

L'hydrogène et le brome se combinent difficilement ensemble. La lumière solaire ne contribue point à leur union; mais, à une température élevée, ils se combinent, quoique avec lenteur. Le brome déplace l'iode, le soufre et le phosphore de leurs combinaisons avec l'hydrogène, et produit de l'acide hydrobromique; mais il ne décompose l'eau à aucune température.

On peut se procurer de l'acide hydrobromique en distillant du bromure potassique avec de l'acide sulfurique concentré; mais, de cette manière, on obtient l'acide mêlé avec du brome et avec de l'acide sulfureux, parce que l'hydrogène de l'acide hydrobromique décompose une partie de l'acide sulfurique. La méthode qui réussit le mieux, consiste à mêler du brome et du phosphore, sous une petite quantité d'eau : il se produit du bromure phosphoreux ou phosphorique, qui se décompose au contact de l'eau, en dégageant du gaz acide hydrobromique, que l'on peut recueillir sur du mercure, ou faire absorber par de l'eau, tout comme pour l'acide hydrochlorique.

Ce gaz est incolore, et produit une fumée épaisse à l'air. Il a l'odeur de l'acide hydrochlorique. Sa pe-

Digitized by Google

santeur spécifique est de 2,731. Quand on le fait passer à travers un tube incandescent, seul, ou mêlé avec du gaz oxigène, il ne s'altère point. Il réagit sur les métaux et sur leurs oxides de la même manière absolument que le gaz acide hydrochlorique. Le chlore en précipite le brome, et se convertit en acide hydrochlorique. Le gaz hydrobromique se dissout instantanément dans l'eau, qui, quand elle en est saturée, devient fumante.

L'acide hydrobromique liquide, ainsi préparé, a une pesanteur spécifique plus grande que celle de l'acide hydrochlorique. Il est incolore, fortement acide, et se conserve à l'air sans altération; il dissout du brome en plus grande quantité que ne fait l'eau seule, et devient d'un rouge foncé. L'expérience n'a point encore décidé si cette dissolution est une combinaison définie d'hydrogène avec une plus grande quantité de brome, ou si ce n'est qu'une simple solution. Quand on la distille, le brome se volatilise, et la majeure partie de l'acide hydrobromique reste dans la cornue. L'acide nitrique décompose l'acide hydrobromique; il en dégage un peu de brome, et produit une eau régale qui dissout l'or et le platine.

La composition de l'acide hydrobromique est analogue à celle de l'acide hydrochlorique. Il est composé de volumes égaux des deux élémens, combinés ensemble sans condensation; de sorte que quand on décompose le gaz acide hydrobromique par du potassium, il se produit du bromure potassique et du gaz hydrogène, qui occupe la moitié du volume du gaz acide. Sur 100 parties, il contient 98,73 de brome, et 1,27 d'hydrogène.

3. *De l'acide hydriodique.*

L'*acide hydriodique* (*iodide hydrique*) ne se trouve point à l'état de liberté dans la nature. On ne peut pas non plus se le procurer avec avantage en traitant un iodure métallique, tel que celui de sodium, par l'acide sulfurique aqueux; car l'acide hydriodique est décom-

Digitized by Google

posé par l'acide sulfurique, avec formation d'eau et d'acide sulfureux, et séparation d'iode pur.

Il y a plusieurs manières de préparer l'acide hydriodique, suivant qu'on veut l'avoir sous forme gazeuse, ou combiné avec de l'eau et sous forme liquide. Voici comment on obtient l'acide gazeux. On prend un tube de verre soudé à l'une de ses extrémités, ou un matras de verre étroit; on y introduit neuf parties d'iode, avec une partie de phosphore, et on couvre le mélange d'une couche de verre en poudre; ensuite on le fait chauffer jusqu'à ce que la combinaison se soit opérée, et quand le vase est refroidi, on humecte la poudre de verre avec de l'eau; puis on ferme l'ouverture du vase avec un bouchon de liége traversé par un tube de verre propre à recueillir le gaz. Dès que l'iodure de phosphore est touché par l'eau, il se forme de l'acide phosphoreux et de l'acide hydriodique; ce dernier s'échappe sous forme de gaz, parce qu'il n'y a point assez d'eau pour le condenser. On ne peut pas le recueillir sur le mercure, parce que ce métal en absorbe rapidement l'iode, et met l'hydrogène en liberté. On peut encore moins le recueillir sur l'eau, qui le condenserait peu à peu. Il faut donc l'introduire dans un flacon, au moyen d'un long tube qui plonge jusqu'au fond; et quand il en est tellement rempli qu'il commence à s'écouler au dehors, on le remplace par un autre, ainsi que je l'ai dit à l'occasion du chlore. Le gaz se dégage d'abord, sans qu'on ait besoin de recourir à la chaleur; mais, sur la fin, on est obligé d'en favoriser le dégagement par une légère élévation de température.

F. d'Arcet recommande, comme étant la méthode la plus facile pour préparer l'acide hydriodique gazeux, de prendre de l'acide hypophosphoreux assez concentré pour qu'il dégage du gaz phosphure d'hydrique quand on le fait chauffer, de le mêler, avec un poids d'iode égal au sien, dans un appareil propre au dégagement du gaz, et de chauffer doucement le mélange. Le dégagement du gaz a lieu d'une manière régulière et ra-

pide. On peut recueillir ce gaz sur du mercure, parce que le vaisseau s'en remplit trop vite pour qu'il ait le temps d'agir sur le métal. L'acide phosphorique qui reste est blanc, et paraît contenir une combinaison de phosphure d'hydrogène et d'acide hydriodique, dont la description sera donnée plus loin.

Le gaz acide hydriodique ressemble au gaz acide hydrochlorique par ses propriétés. Il est incolore, fume à l'air, exhale une odeur acide et suffocante, et est absorbé en grande quantité par l'eau. C'est un des gaz les plus pesans qu'on connaisse. Sa pesanteur spécifique est de 4,44, d'après la pesée de Gay-Lussac, et il résulte de volumes égaux d'iode gazeux et de gaz hydrogène, qui ne se sont point condensés au moment de leur combinaison. D'après cela, sa pesanteur spécifique, déterminée par le calcul, doit être de 4,3849. Lorsqu'on le fait chauffer seul, une partie se résout, à la chaleur rouge, en gaz hydrogène et iode gazeux; mais, s'il est mêlé avec du gaz oxigène, il se convertit tout entier en eau et en iode. Tous les corps oxidés qui cèdent facilement leur oxigène, par exemple, les acides nitrique, sulfurique, chlorique, iodique, les sels ferriques, etc., oxident l'hydrogène et mettent l'iode à nu. Lorsqu'on le mêle avec du gaz chlore, il se forme de l'acide hydrochlorique, et il se sépare de l'iode. Les métaux s'emparent de son iode, et laissent du gaz hydrogène, formant la moitié de son volume. Les oxides métalliques produisent de l'eau et des iodures métalliques. On ignore si ce gaz peut être liquéfié par la pression.

On obtient de l'acide hydriodique liquide, soit en saturant de l'eau avec le gaz préparé suivant le procédé qui vient d'être décrit, soit en délayant de l'iode dans de l'eau, et faisant ensuite traverser le liquide par un courant de gaz sulfide hydrique, tandis qu'on a soin de le remuer continuellement. Dans ce dernier cas, l'iode se combine avec l'hydrogène, et le soufre se précipite. On continue l'opération jusqu'à ce que la liqueur contienne

Digitized by Google

un excès de gaz sulfide hydrique; après quoi on la fait chauffer, pour chasser cet excès, on la filtre, et on la conserve dans un vaisseau bien bouché. Il faut remuer sans cesse la masse durant le cours de cette opération, parce qu'autrement le soufre précipité s'agglomère à l'iode non encore acidifié, et finit par l'envelopper tellement, qu'il ne peut plus entrer en contact avec le sulfide hydrique : c'est ce qui a conduit à l'idée fausse de considérer ce précipité de soufre comme une combinaison de soufre, d'iode et d'hydrogène.

L'acide hydriodique est absorbé par l'eau avec autant de rapidité que l'acide hydrochlorique, mais en une bien plus grande quantité. La liqueur saturée est incolore et fumante; elle ressemble, pour la saveur et l'odeur, à l'acide hydrochlorique fumant. Lorsqu'on la chauffe, il s'en dégage du gaz, suivant Gay-Lussac, jusqu'à ce que sa pesanteur spécifique soit réduite à 1,70. Son degré d'ébullition tombe alors entre + 125 et + 128 degrés. Quand on laisse l'acide hydriodique liquide en contact avec l'air, il se colore peu à peu en jaune, en brun, et enfin en brun très-foncé. Ce changement tient à ce que l'hydrogène s'oxide peu à peu aux dépens de l'air, jusqu'à ce qu'enfin il n'en reste plus que la moitié, combinée avec tout l'iode, combinaison qui se forme également lorsqu'on dissout de l'iode, jusqu'à saturation dans de l'acide hydriodique liquide.

Comme l'iode gazeux est le plus pesant de tous les gaz, et l'hydrogène le plus léger, la quantité d'hydrogène contenue dans cent parties d'acide hydriodique est très-peu considérable. Elle s'élève, dans l'acide hydriodique, à 0,784 sur 99,216 d'iode, et, dans la combinaison brune, à 0,394 sur 99,606 d'iode.

L'acide hydriodique se combine avec un volume égal au sien de gaz phosphure d'hydrogène, produit par la distillation de l'acide phosphoreux concentré. De là résulte un corps solide, cristallisable, dont la découverte est due à Dulong, et qu'Houtou-Labillardière a

Digitized by

étudié depuis. Cette combinaison a lieu quand on recueille le gaz phosphure d'hydrogène sur du mercure, et qu'on y introduit ensuite du gaz acide hydriodique : les gaz se réunissent, et se condensent en cristaux cubiques blancs, qui se subliment à une douce chaleur, sans commencer par entrer en fusion. L'eau, l'alcool, les acides (par l'eau qu'ils contiennent) et les alcalis (en vertu de leur affinité pour l'acide hydriodique) décomposent ce corps, et mettent à nu le gaz phosphure d'hydrogène. Lorsque la combinaison est parfaitement sèche, elle n'éprouve aucune altération de la part du gaz oxigène, de l'air atmosphérique, du gaz acide carbonique, du gaz acide hydrochlorique, du gaz sulfide hydrique, ni du mercure. Mais elle est décomposée par le gaz ammoniaque, qui en chasse un volume égal au sien de gaz phosphure d'hydrogène.

Le gaz phosphure d'hydrogène spontanément inflammable se combine également avec l'acide hydriodique et en absorbe deux fois son volume. La combinaison ressemble à la précédente, à cela près que, quand on la décompose par l'eau, du phosphore est mis à nu, et il se dégage du gaz phosphure d'hydrogène identique avec celui qui reste, quand le gaz spontanément inflammable est décomposé par l'effet de la lumière. (Voyez page 265, t. I.)

4. *De l'acide hydrofluorique.*

L'*acide hydrofluorique (fluoride hydrique, acide fluorique)* est toujours un produit de l'art. On le retire du spath-fluor, minéral qui contient du fluor combiné avec du calcium. Quoique Schwankhardt, de Nuremberg, sût déjà, en 1670, qu'on peut graver sur le verre avec du spath-fluor et de l'acide sulfurique, la cause de ce phénomène demeura, un siècle encore, cachée aux chimistes.

Scheele a fait voir, en 1771, que la propriété d'attaquer le verre provenait d'un acide particulier que l'acide sulfurique dégageait du spath-fluor. Mais l'acide

Digitized by Google

qu'il a décrit sous le nom d'acide fluorique, n'était point pur; il contenait beaucoup d'acide silicique. De là vinrent un grand nombre de discussions sur sa véritable nature, jusqu'à ce que Wenzel démontra, en 1783, qu'on obtient de l'acide fluorique exempt de silice et fumant, en le préparant dans un appareil métallique convenable. Gay-Lussac et Thénard ont donné, en 1810, des préceptes plus précis relativement à la préparation de l'acide pur, dont ils ont décrit aussi les propriétés, jusqu'alors presque inconnues.

Pour obtenir l'acide hydrofluorique concentré et anhydre, on réduit du spath-fluor choisi, pur et sans silice, en poudre très-fine; puis on le mêle avec le double de son poids d'acide sulfurique concentré, dans une cornue de plomb, dont le long col aboutit dans un petit récipient. L'acide ne se dégage pas de suite, mais le mélange devient visqueux et demi-transparent; et si toutefois il se dégage un gaz, c'est du fluoride silicique, produit par la présence de l'acide silicique qui occasionne toujours et de suite un boursoufflement dans la masse, et le dégagement d'un gaz répandant des fumées. On entoure le récipient de neige ou de glace pilée, et on chauffe doucement la cornue. Bientôt on entend que la masse entre en ébullition, et l'acide distille. Quoiqu'il en passe toujours un peu à travers les joints du récipient, il ne faut point employer de lut, qui rendrait l'acide impur. Lorsque tout l'acide est passé, on enlève le récipient, et l'on verse le produit dans un flacon de platine ou d'or, garni d'un bouchon qui ferme bien, en évitant soigneusement de respirer les vapeurs. A défaut de ces vases dispendieux, on peut se servir d'une bouteille en plomb, pourvu qu'elle ne contienne pas de soudure d'étain, que l'acide dissoudrait rapidement.

Si le spath-fluor est pur et exempt de substances étrangères, l'acide qu'il donne est sans couleur et limpide comme de l'eau. Mais très-souvent le spath-fluor contient des grains de sulfure de plomb, qui décompose l'eau de l'acide sulfurique, et produit du gaz sul-

fide hydrique et de l'acide sulfureux: l'acide est alors laiteux et trouble, à cause du soufre qu'il tient en suspension, mais qui ne tarde cependant pas à se précipiter.

Dans cette opération, l'eau, qui est combinée avec l'acide sulfurique, se décompose; le calcium s'unit avec son oxigène, et produit de la chaux, qui forme avec l'acide sulfurique du gypse (sulfate calcique), tandis que l'hydrogène se réunit au fluor, et donne naissance à l'acide hydrofluorique.

Cet acide est très-volatil et répand des fumées épaisses à l'air. Son point d'ébullition, qu'on ne connaît point d'une manière précise, ne dépasse pas de beaucoup + 15 degrés, ce qui ne permet pas de le conserver à ce degré de concentration. Il ne se solidifie point à un froid de — 20 degrés. Une de ses propriétés les plus remarquables est d'attaquer le verre. Lorsqu'on place le vase métallique contenant l'acide concentré sous une cloche de verre, on trouve au bout de quelque temps celle-ci tellement corrodée qu'elle a perdu sa transparence. Si l'on fait tomber une goutte d'acide sur du verre, il s'échauffe, entre de suite en ébullition, se volatilise sous la forme d'une fumée épaisse, et laisse l'endroit avec lequel il était en contact corrodé et couvert d'une poudre blanche, qui est composée des élémens de l'acide et du verre. Tous ces effets dépendent de son affinité puissante pour l'acide silicique, avec le radical duquel il donne lieu à une combinaison gazeuse particulière, que je décrirai plus tard. Tel est le motif qui ne permet pas d'employer des vaisseaux de verre pour préparer ou conserver l'acide hydrofluorique; car ils sont rapidement attaqués par lui, et l'acide hydrofluorique se charge d'une grande quantité de fluoride silicique. La même raison a empêché Scheele de le connaître à l'état de pureté, parce qu'il s'était toujours servi de vases en verre pour le préparer.

L'acide hydrofluorique se combine avec l'eau d'une manière aussi impétueuse que l'acide sulfurique.

Digitized by Google

Quand on le laisse tomber goutte à goutte dans l'eau, chaque goutte produit un sifflement analogue à celui qu'occasionnerait l'immersion d'un fer rouge.

Cet acide mêlé avec de l'eau est employé avec avantage dans plusieurs opérations de chimie, et se conserve plus facilement, de sorte qu'on aime mieux le préparer sous cette forme. On se sert, à cet effet, d'une bouteille plate en plomb (pl. IV, fig. 10), dans laquelle on mêle le spath-fluor avec de l'acide sulfurique. Cette bouteille est fermée avec un bouchon de plomb usé à l'émeri, et garni d'un tube de plomb courbé de haut en bas, comme le représente la fig. 11. On introduit ce tube dans une bouteille de plomb, contenant de l'eau distillée, de manière qu'il touche seulement à la surface du liquide. On met la bouteille elle-même dans de l'eau froide ou mêlée de glace. Si le bouchon ne ferme pas bien, on peut enduire les joints, soit avec de l'acide sulfurique concentré, soit avec du caoutchouc fondu, qui résiste parfaitement, tant aux vapeurs acides, qu'à la température de l'appareil. Le meilleur moyen de chauffer l'appareil consiste à se servir d'une lampe à huile. Si le tube s'enfonçait au-dessous du niveau de l'eau du récipient, il pourrait y avoir absoption, par l'effet d'un refroidissement accidentel de l'appareil; alors une partie de l'acide qui a passé et qui s'est mêlé avec l'eau, serait aspirée par le tube, et l'opération manquée. On peut aussi, au lieu de bouteille en plomb, employer pour récipient un creuset ou une capsule de platine, qu'on place dans un mélange d'eau et de glace, après y avoir versé de l'eau; ce procédé a l'avantage de permettre que l'on s'assure jusqu'à quel point le tube plonge dans l'eau. On fait arriver de l'acide dans l'eau, jusqu'à ce que celle-ci soit arrivée au degré de concentration qu'on désire.

Il est rare de se procurer du spath-fluor tellement exempt d'acide silicique, que l'acide obtenu puisse être considéré comme parfaitement pur. C'est pourquoi on est

obligé de le soumettre encore à une opération qui consiste à y verser goutte à goutte une solution de fluorure potassique, jusqu'à ce qu'il ne se fasse plus de précipité gélatineux. On peut aussi ajouter du fluorure potassique acide, sous forme solide, jusqu'à ce qu'il cesse de se dissoudre et de se convertir, par l'agitation, en une matière d'apparence gélatineuse. semblable à la précédente. Le précipité est composé de fluorure potassique et de fluoride silicique (fluorure silicique et potassique). Dès qu'il est déposé, on décante le liquide, et on le distille dans un petit appareil en platine. Le produit est de l'acide hydrofluorique pur et étendu, que l'on conserve dans une bouteille de platine ou d'or. La meilleure manière de boucher cette bouteille consiste à en couvrir le col d'un petit couvercle vissé, qui appuie sur un anneau de cuir imbibé de cire, tourné autour de ce même col. Lorsqu'il s'agit d'un acide faible, et de la pureté duquel on s'inquiète moins, on peut se servir d'un flacon de verre, intérieurement garni d'une couche de cire fondue.

L'acide hydrofluorique se comporte envers les métaux, en général, à la manière des oxacides, et dégage du gaz hydrogène avec ceux qui décomposent l'eau. Lorsqu'il est concentré, la réaction est très-violente. Si, par exemple, on jette du potassium sur de l'acide concentré, il se fait une explosion, avec dégagement de lumière. Mais cet acide dissout aussi divers corps combustibles qui ne sont point attaqués par d'autres acides, même par l'eau régale. Ainsi, il dissout, avec dégagement de gaz hydrogène, le silicium qui n'a point été rougi, le zirconium, le tantale; et quand on le mêle avec de l'acide nitrique, il dissout le silicium rougi au feu et le titane, en dégageant du gaz oxide nitrique. Mais ce mélange n'exerce d'action sur aucun des métaux nobles, tels que l'or et le platine, dont l'eau régale est le dissolvant. Divers corps oxidés que ne dissolvent point les acides sulfurique, nitrique et hydrochlorique, sont dissous avec facilité par l'acide hydrofluorique : tels

sont l'acide silicique, l'acide titanique, l'acide tantalique, l'acide molybdique et l'acide tungstique. En général, l'acide hydrofluorique a la propriété de se combiner avec d'autres acides, particulièrement ceux qui sont plus faibles, de manière à former ainsi des acides faisant partie de la classe d'hydracides à deux radicaux dont j'ai parlé précédemment (p. 163), et dont j'ai cité pour exemple l'acide hydrofluosilicique.

Gay-Lussac et Thénard recommandent de se préserver de l'action que l'acide hydrofluorique exerce sur la peau, action qui, même lorsqu'on emploie cet acide en petite quantité, est extrêmement violente, occasionne des douleurs insupportables, et entraîne des ulcères difficiles à guérir. Il suffit de toucher la peau avec la pointe d'une aiguille trempée dans l'acide, pour s'attirer une nuit sans sommeil, et parfois même un accès de fièvre. Quelques jeunes chimistes, qui les avaient aidés dans leurs expériences, et qui s'étaient imprudemment tenus les doigts exposés pendant quelques secondes aux vapeurs de l'acide, furent atteints de maux graves, qui ne guérirent qu'au bout de plusieurs semaines. L'effet ordinaire de l'acide est de causer d'abord une violente douleur dans la partie qu'il touche; puis celles qui l'entourent deviennent blanches et douloureuses, et il se forme dessus une ampoule, avec une pellicule épaisse et blanche, qui contient du pus. L'acide se combine tellement avec la peau, qu'il ne peut même point être enlevé par le moyen de la potasse, quoique le lavage avec cet alcali apaise le mal; la douleur diminue aussi, lorsqu'on ouvre l'ampoule le plus tôt possible. Quand l'acide est étendu, ou qu'il contient du silicium, la présence de l'eau ou du silicium s'oppose à cet effet de sa part.

Quoique nous ne puissions point isoler le fluor, nous parvenons cependant à déterminer avec beaucoup de certitude la proportion dans laquelle il peut se combiner avec d'autres corps. L'acide hydrofluorique, sur 100 parties, en contient 94,93 de fluor et 5,07 d'hy-

Digitized by Google

drogène. Il est à présumer que ces poids correspondent à des volumes égaux.

L'acide hydrofluorique sert dans les arts, où on l'emploie pour graver sur le verre. On couvre le verre d'une cire ou d'un vernis propre à cette opération, et l'on dessine sur cet enduit, de manière à pénétrer jusqu'au verre; on expose ensuite la pièce à l'action de l'acide, soit aqueux, soit gazeux. Dans le premier cas, on forme un rebord de cire tout autour du verre, sur lequel on verse de l'acide hydrofluorique étendu d'eau; dans l'autre, on mêle ensemble du spath-fluor en poudre et de l'acide sulfurique, dans un creuset de platine ou un vase de plomb, que l'on couvre ensuite avec le verre qu'on veut graver; après quoi on chauffe le vase assez doucement pour que la cire ne puisse pas se fondre. Quand on emploie de l'acide liquide et étendu, le dessin est poli, tandis que lorsqu'on s'est servi d'acide concentré ou gazeux, il est mat et plus apparent. Cette différence tient à ce qu'il se fixe, dans les traits, du fluorure silicique et potassique, produit par l'action de l'acide sur les élémens du verre, et qui, lorsqu'on opère avec de l'acide liquide, est enlevé par l'eau de ce dernier, sans pouvoir se fixer. On profite de cette propriété qu'a l'acide hydrofluorique pour découvrir la présence du fluor dans des corps qu'on veut analyser. On détermine la réaction en chauffant un morceau de verre assez pour que, lorsqu'on le frotte avec de la cire, il se couvre d'une couche légère de cette substance: après le refroidissement de la cire, on y dessine avec la pointe d'une épingle de cuivre jaune, ou mieux avec une tige pointue de plomb ou d'étain. La substance qu'on veut examiner est réduite en poudre fine, et mêlée avec de l'acide sulfurique, dans un creuset de platine, que l'on couvre avec le verre gravé, et qu'on chauffe, en ayant soin que la cire ne fonde pas. Au bout d'une demi-heure, on retire le verre et on le chauffe doucement pour fondre la cire, qu'on essuie avec un linge. Si le corps mis à l'épreuve contenait du fluor, le dessin s'aperçoit sur le verre; si la quantité

de fluor était peu considérable, la gravure ne paraît pas immédiatement, mais elle devient visible en passant l'haleine sur le verre (1). Cependant si l'on avait dessiné sur la cire avec un corps dur, tel qu'une pointe d'acier, le dessin pourrait être rendu apparent par l'haleine, sans qu'il y eût eu action d'acide hydrofluorique. Souvent aussi il n'y a point de réaction, quand la substance qu'on examine contient de l'acide silicique; on la place alors dans un tube de verre long de huit à dix pouces et ouvert aux deux bouts, soit près d'une des ouvertures, soit sur une petite lame de platine glissée dans le tube; on incline cette extrémité du tube en bas, et l'on chauffe l'échantillon à la flamme du chalumeau, jusqu'à ce qu'il soit rouge, en donnant à la flamme une direction telle, que les produits de la calcination soient poussés dans le tube. La chaleur expulse le fluoride silicique, qui se condense dans le tube, avec l'eau formée par la flamme, et dépose de l'acide silicique; lequel, quand l'eau vient à s'évaporer ensuite par l'échauffement du tube, reste sous la forme de taches blanches de la grandeur des gouttes.

Fluoride borique (*acide fluoborique*). On désigne sous ce nom une combinaison de fluor et de bore qui possède les propriétés des acides à un degré très-marqué, et dont la découverte a été faite, en 1810, par Gay-Lussac et Thénard. Ces deux chimistes l'ont obtenue en chauffant un mélange de deux parties de spath-fluor en poudre et d'une partie d'acide borique vitrifié dans

(1) Ce phénomène tient à ce que la surface du verre condense des quantités inégales d'eau dans les endroits où elle est polie et dans ceux où elle l'est moins, probablement à cause du rayonnement inégal de la chaleur, qui fait que les parties mattes s'échauffent moins vite que les autres. Il suffit, par exemple, d'écrire sur un carreau de vitre avec de l'agalmatolithe, minéral mou, et de bien essuyer ensuite; l'écriture, qui n'était pas visible, le devient en passant l'haleine sur le verre.

Digitized by Google

un canon de fusil fermé à l'une de ses extrémités. L'acide borique n'agit sur le spath qu'au rouge blanc; il se forme du borate calcique, et il se développe un gaz, le fluoride borique, qu'on recueille sur le mercure. Dans cette opération, le calcium du spath-fluor s'oxide aux dépens d'une partie de l'acide borique, dont l'oxigène le convertit en chaux; laquelle se combine avec une autre portion d'acide borique, et produit du borate calcique; tandis que le bore réduit se combine avec le fluor mis en liberté, et donne naissance au gaz qui se dégage.

D'après les recherches de Jean Davy, cette combinaison peut être obtenue, soit du mélange précédent, soit d'un autre composé d'une partie de spath-fluor et une de borax (borate sodique) anhydre, en arrosant, dans des vaisseaux de verre, le premier avec huit, le second avec douze parties d'acide sulfurique concentré, et chauffant le tout doucement. Cependant l'expérience m'a appris qu'on obtient de cette manière un gaz contenant beaucoup de fluoride silicique, qui provient de l'acide silicique du spath-fluor et du verre de la cornue.

Le gaz fluoride borique est incolore et transparent; mais lorsqu'on le dégage dans l'air, il produit une fumée extrêmement épaisse. Sa pesanteur spécifique est de 2,3709 d'après J. Davy, et de 2,3124 suivant Dumas. Il rougit le papier de tournesol, n'attaque point le verre, charbonne et détruit les matières organiques presque à un degré plus fort que l'acide sulfurique. Il n'est décomposé, ni par la chaleur rouge, ni par l'étincelle électrique. Les métaux ordinaires ne le décomposent pas, même à la chaleur rouge-blanche. Les radicaux des alcalis et des terres alcalines au contraire le décomposent à une haute température. Du potassium qu'on y introduit ne tarde pas à se couvrir d'une croûte blanche : quand on le chauffe, il acquiert d'abord une teinte plus foncée, puis devient noir, et quand la

croûte noire se brise, il prend feu, en brûlant avec une flamme rouge; du bore est mis en liberté, et il se forme du fluoborure potassique.

L'eau absorbe le gaz fluoride borique avec la plus grande avidité, et en s'échauffant. Suivant Jean Davy, elle en prend jusqu'à 700 fois son volume; ce qui augmente considérablement le sien, et porte sa pesanteur spécifique à 1,77. L'acide saturé fume à l'air; il est extrêmement caustique et corrosif. Lorsqu'on le fait chauffer, il se dégage un cinquième du gaz, puis il distille sans plus changer. Il a besoin d'une haute température pour entrer en ébullition, et alors il ressemble à l'acide sulfurique concentré, quant à ses qualités extérieures.

L'acide sulfurique concentré absorbe cinquante fois son volume de gaz fluoride borique, qui le rend visqueux et peu coulant. Lorsqu'on ajoute de l'eau à la liqueur, il s'y forme un précipité blanc, qui est de l'acide borique.

En indiquant la préparation de l'acide liquide, Thénard prescrit de faire passer le gaz, par le moyen d'un tube de verre recourbé, dans du mercure, sur lequel on verse l'eau qu'on se propose de saturer. Le but de cette précaution est d'empêcher l'eau d'entrer en contact immédiat avec le gaz dans le tube; ce qui pourrait être suivi d'une absorption assez rapide pour que le dégagement du gaz ne suffît pas à y suppléer, alors le liquide monterait dans l'appareil qui fournit le gaz. Cependant le procédé le plus facile pour obtenir l'acide liquide, consiste sans contredit à combiner directement de l'acide hydrofluorique liquide et étendu avec de l'acide borique, et à évaporer ensuite le mélange, jusqu'à ce que l'acide soit assez concentré pour distiller sans altération. On ignore combien d'eau il contient dans cet état.

Le fluoride borique est composé de 83,76 parties de fluor et 16,24 de bore. D'après les expériences de Du-

Digitized by Google

mas, il paraît devoir contenir, sous forme gazeuse, une fois et demie son volume de fluor, supposé également à l'état de gaz.

Acide hydrofluoborique (*fluoride hydroborique*). Si l'on reçoit du gaz fluoride borique dans de l'eau, jusqu'à ce que celle-ci devienne très-acide, sans être cependant saturée, à beaucoup près, on remarque qu'il commence à se déposer une poudre blanche; et lorsqu'on refroidit la liqueur, il s'y forme une quantité assez considérable de cristaux d'acide borique. Ce phénomène dépend de ce que, quand le gaz fluoride borique rencontre un corps oxidé, il a de la tendance à échanger une partie de son bore, qui s'acidifie aux dépens de l'oxigène de ce corps oxidé, dont le radical se combine avec le fluor, à la place du bore; d'où résulte une combinaison de fluor avec deux corps combustibles. Lorsque le corps oxidé mis en contact avec le gaz fluoride borique est de l'eau, une partie du bore se convertit en acide borique aux dépens de cette dernière, et cet acide cristallise, tandis que l'hydrogène de l'eau se combine avec le fluor, produisant ainsi de l'acide hydrofluorique, qui reste en combinaison avec la portion non décomposée de fluoride borique. De là resulte un acide très-fort, qui tient, à proprement parler, ses propriétés acides de l'acide hydrofluorique, et auquel nous pouvons donner le nom d'*hydrofluoborique*. Dans ces décompositions, il se sépare précisément un quart du bore que contient le gaz fluoride borique, quel que puisse être le corps oxidé aux dépens duquel s'effectue la décomposition. Lorsque l'acide hydrofluoborique entre en contact avec une base salifiable, même avec une des plus faibles, l'hydrogène s'oxide aux dépens de cette base, dont le radical se combine avec le fluor. Ainsi, par exemple, quand l'acide rencontre de la potasse (oxide potassique), son hydrogène se combine avec l'oxigène de cet alcali, et son fluor avec le potassium, d'où il résulte une combinaison de fluoride borique et de fluorure potassique semblable à un sel double, dans le-

Digitized by Google

quel, si l'acide hydrofluorique était un oxacide, du fluate d'acide borique et du fluate potassique seraient combinés ensemble de telle manière que l'acide borique jouerait le rôle de base. Quelque peu qu'on dût s'attendre à rencontrer cette propriété dans un acide, elle est si prononcée dans l'acide borique, et sa tendance, à produire cette classe de sels doubles, qui contiennent le fluoride borique combiné avec le fluorure d'un métal électro-positif est si grande, que l'acide borique, mêlé avec un fluorure métallique, sépare une partie du métal à l'état d'oxide. Ainsi, par exemple, le fluorure potassique devient, par une addition d'acide borique, plus fortement alcalin qu'il ne l'était auparavant, et le fluorure ammonique, qui a une faible réaction acide, répand l'odeur de l'ammoniaque et réagit à la manière des alcalis, quand on y ajoute de l'acide borique; parce que, dans ces cas, le bore remplace une partie du potassium ou de l'ammonium.

L'acide hydrofluoborique est décomposé par l'acide borique, lorsqu'on évapore ensemble ces deux acides, parce que le premier, arrivé à un certain degré de concentration, laisse échapper son hydrogène, s'empare du bore, et se convertit en fluoride borique liquide, ou en ce qu'on appelle acide fluoborique. Cependant la plupart des combinaisons du fluoride borique avec des fluorures métalliques sont décomposées par les oxibases qu'on y ajoute en excès; il résulte de là un mélange d'un borate avec un fluorure.

Fluoride silicique (*acide fluorique silicé*). Les expériences de Scheele avaient déjà démontré que l'acide fluorique peut se combiner avec l'acide silicique, et former un gaz, à l'égard duquel Scheele et Bergman pensèrent d'abord qu'il produisait de la silice, quand on le mettait en contact avec l'eau, jusqu'à ce qu'enfin l'origine de la silice fût dévoilée par la préparation de l'acide hydrofluorique dans des vaisseaux de métal. Priestley fut le premier qui fit voir que l'acide fluorique silicé constitue un gaz particulier; mais la différence

précise qui existe entre lui et l'acide hydrofluorique n'a été connue qu'à dater du travail de Gay-Lussac et Thénard sur ce dernier acide.

On se procure le gaz fluoride silicique de la manière suivante : on mêle bien ensemble parties égales de spath-fluor réduit en poudre fine et de verre concassé ou de sable quartzeux, et, après avoir introduit le mélange dans un appareil convenablement disposé pour recueillir les gaz, on verse dessus six parties d'acide sulfurique concentré, en remuant bien. Le dégagement de gaz commence sur-le-champ, et la masse se boursouffle, motif pour lequel le vaisseau doit être spacieux. Lorsque le sable ou le verre est trop divisé, le gaz se dégage de suite, avec un tel gonflement de la masse, que celle-ci peut être chassée dans le tube et le boucher. Au bout de quelque temps, on est obligé d'aider l'opération par une douce chaleur. On reçoit le gaz sur du mercure. L'appareil doit être monté de manière à ce que toutes les jointures ferment bien ; parce que, si le gaz commence à passer par une ouverture quelconque, il s'y dépose de la silice, sur laquelle il est ensuite très-difficile de faire tenir un lut. La cloche de verre dans laquelle on reçoit le gaz, doit avoir été séchée en dedans à une forte chaleur ; car si elle contient la moindre humidité, même imperceptible, elle devient opaque, effet dû à un dépôt d'acide silicique, que le lavage ne peut plus enlever.

Le gaz qu'on obtient est sans couleur ; il a une odeur particulière, suffocante, acide, et fume à l'air, mais beaucoup moins que le gaz fluoride borique. Sa pesanteur spécifique est de 3,574 d'après J. Davy, et de 3,600 suivant Dumas. Une température élevée ne lui fait subir aucun changement, et on n'a pas encore pu le liquéfier par la condensation. Du potassium qu'on y fait chauffer s'enflamme à une certaine température et brûle. Le produit de la combustion est une masse ayant la teinte brune du chocolat, et qui se compose, si le potassium était en excès, de fluorure potassique et de sili-

cium contenant du potassium ; ou, si c'était le gaz qui se trouvait en excès, de fluorure silicique et potassique et de silicium contenant du potassium. Quand on fait passer ce gaz, au rouge blanc, sur du fer métallique, il se forme à la surface du métal une couche extrêmement mince de fluorure ferreux et de silicium; après quoi le gaz passe sans subir d'altération. Le gaz fluoride silicique ne chasse pas, à la température ordinaire de l'air, l'acide carbonique des carbonates alcalins secs, et il n'est absorbé, ni par ces sels, ni par les borates, quelque long temps qu'on le laisse en contact avec eux; mais plusieurs fluorures métalliques, le potassique, par exemple, et les hydrates de la plupart des corps oxidés l'absorbent à la température ordinaire de l'air. L'eau l'absorbe et le décompose, ainsi que je le dirai plus loin. L'alcool anhydre l'absorbe également, et en condense plus de la moitié de son poids; il peut en prendre beaucoup sans que le gaz se décompose, c'est-à-dire sans que de l'acide silicique se dépose; mais lorsque la dissolution commence à devenir concentrée, elle se prend en gelée, et acquiert l'odeur de l'éther. Le gaz est absorbé aussi en petite quantité, et sans subir de décomposition, par l'huile de pétrole.

Le gaz fluoride silicique condense le double de son volume de gaz ammoniaque, et forme ainsi un sel volatil, qui sera décrit parmi les sels ammoniacaux. Ce gaz est décomposé par les métaux oxidés; de l'acide silicique se dépose, et il se forme des fluorures métalliques. Dans certaines circonstances, il se produit des fluorures doubles de silicium et du métal employé.

Le gaz fluoride silicique est composé de 71,68 parties de fluor et 29,32 de silicium. D'après les calculs de Dumas, il devrait contenir le double de son volume de fluor.

Acide hydrofluosilicique (*fluoride hydrosilicique*). Quand le gaz fluoride silicique est absorbé par de l'eau, il subit une décomposition parfaitement analogue à celle qu'éprouve le gaz fluoride borique, mais beaucoup plus

sensible, parce que l'acide silicique est peu soluble dans l'eau, tandis que l'acide borique l'est assez. L'acide silicique se dépose sous la forme de gelée, et l'eau devient acide. Dans cette expérience, l'eau se décompose, le silicium s'empare de son oxigène, et produit de l'acide silicique, pendant que l'hydrogène se combine avec du fluor, et donne lieu à de l'acide hydrofluorique, lequel en s'unissant au fluoride silicique donne naissance à un acide qui, à l'état de concentration, est très-fort.

Pour obtenir cette combinaison, on fait passer du gaz fluoride silicique dans de l'eau; mais il ne faut pas que le tube qui l'amène plonge dans ce liquide, parce qu'alors il serait infailliblement bouché en peu d'instans par l'acide silicique qui se dépose. On obvie à cet inconvénient, soit en rapprochant l'orifice du tube de la surface de l'eau qui doit recevoir le gaz, tandis qu'on tient ce liquide dans un mouvement continuel, soit en versant quelques lignes de mercure au fond du vaisseau destiné à contenir l'eau, plongeant l'orifice du tube de verre dans ce mercure, et versant ensuite l'eau sur le métal. De cette manière, le gaz est obligé de traverser le mercure pour arriver dans l'eau, qui le décompose; et le mercure empêchant le tube d'être en contact avec l'eau, son orifice ne s'obstrue pas. Il arrive souvent, dans le cours de l'opération, que le gaz forme, au milieu de l'eau, des tuyaux d'acide silicique, à travers lesquels il finit par gagner la surface du liquide sans se décomposer, si on ne les casse pas de temps en temps. Le liquide finit par se transformer en une gelée épaisse. Pour séparer l'acide liquide de l'acide silicique qui s'est déposé, on jette le tout sur un filtre de toile forte et propre; après l'écoulement du liquide, on exprime la toile, mais on ne lave pas le résidu, parce que, dans l'état, où il se trouve alors, l'acide silicique est tellement soluble dans l'eau, que, si on avait recours au lavage, la liqueur acide filtrée contiendrait de l'acide silicique en excès, non pas combiné avec du fluor, mais simplement dissous dans l'eau.

Lorsque l'eau est parfaitement saturée de gaz fluoride silicique, elle en a pris environ une fois et demie son poids, et elle ressemble à une masse gélatineuse, demi-transparente, qui fume à l'air. Les proportions sont telles, dans la solution saturée, que l'eau contient deux fois autant d'hydrogène qu'il en faudrait pour produire de l'acide hydrofluorique avec tout le fluor, ou trois fois autant d'oxigène qu'il serait nécessaire pour convertir le silicium en acide silicique. Si on laisse le liquide saturé et contenant de l'acide silicique en mélange, tranquille dans un endroit médiocrement chaud, il s'évapore peu à peu complètement, et l'acide silicique se combine de nouveau, à l'instant de l'évaporation, avec l'acide hydrofluorique, dont l'hydrogène reproduit ainsi de l'eau. Chauffé dans un appareil distillatoire, ce corps acide exige bien plus de chaleur que l'eau pour se volatiliser. L'acide silicique mis à nu pendant la formation de l'acide hydrofluosilicique, s'élève au tiers de celui qui est contenu dans le fluoride silicique, en sorte que l'acide hydrofluorique s'est combiné avec une quantité de fluoride silicique contenant deux fois autant de fluor.

L'acide hydrofluosilicique liquide a une saveur acide franche, qui n'offre rien de remarquable. Sous ce rapport, il ressemble à l'acide sulfurique, à l'acide hydrochlorique et à plusieurs autres. Son caractère le plus saillant est de produire, avec les sels neutres qui ont la potasse, la soude et la lithine pour bases, des précipités d'apparence tellement gélatineuse, que d'abord on ne les aperçoit pas du tout dans la liqueur, et de donner, avec les sels barytiques, un précipité blanc et cristallin, qui se manifeste au bout de quelques instans. Presque toutes les bases salifiables décomposent cet acide, lorsqu'on les emploie en excès; elles séparent l'acide silicique, et donnent lieu à des fluorures métalliques. Lorsque, au contraire, on n'en met que la quantité nécessaire pour saturer l'acide hydrofluorique, on obtient avec toutes les bases, des combinaisons analogues aux sels doubles, résultant d'un fluorure métallique combiné avec une quantité de fluoride silicique

Digitized by Google

qui contient deux fois autant de fluor que le fluorure métallique. La plupart de ces sels sont solubles dans l'eau et cristallisent. Ils ont l'analogie la plus prononcée avec ceux qui sont produits par l'acide hydrofluoborique. L'acide hydrofluosilicique étendu peut être concentré jusqu'à un certain degré par l'évaporation; mais, passé ce point, du gaz fluoride silicique se dégage, et l'acide hydrofluorique prédomine de plus en plus dans la liqueur. On ne peut point obtenir cet acide sans eau, c'est-à-dire qu'on ne connaît aucune combinaison d'acide hydrofluorique anhydre avec du fluoride silicique, et qu'à un haut degré de concentration les deux corps se séparent. Cette circonstance explique ce phénomène paradoxal, que l'acide hydrofluosilicique étendu, quoiqu'il n'attaque pas le moins du monde le verre, ne peut cependant point être évaporé dans un vase de verre sans que celui-ci soit profondément corrodé ; car, après que le fluoride silicique s'est échappé sous forme de gaz, il reste de l'acide hydrofluorique, qui agit sur le verre. C'est pourquoi, lorsqu'on veut savoir si un liquide acide tient de l'acide hydrofluosilicique en dissolution, il suffit d'en faire évaporer une goutte sur du verre, et de laver ensuite la place avec de l'eau, qui laisse une tache indélébile. La même chose arrive quand un liquide contient un fluosiliciure métallique, et qu'avant de le faire évaporer on le mêle avec de l'acide sulfurique, ou même avec de l'acide nitrique ou hydrochlorique. Cette propriété de l'acide hydrofluosilicique, d'abandonner le fluoride silicique, quand l'eau vient à manquer, est cause aussi que lorsqu'on distille un fluorure double de silicium et d'un métal quelconque avec de l'acide sulfurique, on obtient d'abord du fluoride silicique sous forme gazeuse, et ensuite de l'acide hydrofluorique liquide. La meilleure manière d'avoir cet acide aussi concentré que possible, consiste donc à dissoudre du cristal de roche en poudre (acide silicique cristallisé) dans de l'acide hydrofluorique un peu étendu, et, lorsqu'il ne se dissout plus rien, à décanter le liquide clair. Si la liqueur n'est

pas assez étendue d'eau, une certaine quantité de fluoride silicique se dégage sous forme gazeuse.

Plusieurs chimistes pensent que l'acide silicique qui se sépare quand le fluoride silicique est absorbé par l'eau, contient du fluor combiné avec lui: mais il n'en est point ainsi; car tout l'acide hydrofluorique peut en être extrait par le moyen de l'eau, quoique avec lenteur; de sorte qu'il n'y est retenu que d'une manière purement mécanique, et parce que l'état gélatineux de l'acide silicique empêche l'eau de lavage d'enlever assez rapidement tout l'acide hydrofluosilicique que l'acide silicique enveloppe.

Fluoride silicique et acide borique. Lorsqu'on ajoute de l'acide borique à de l'acide hydrofluosilicique, il se sépare de l'acide silicique; mais un excès même d'acide borique ne fait pas précipiter la totalité de ce dernier. Si l'on introduit de l'acide borique cristallisé dans du gaz fluoride silicique, ce gaz est absorbé lentement. L'acide borique vitrifié et pulvérisé ne l'absorbe pas. Cent parties d'acide borique cristallisé en prennent cent vingt-neuf de gaz fluoride silicique, proportion telle, que quand le silicium vient à se convertir en oxacide et le fluor en hydracide, chacun d'eux a besoin de décomposer précisément la quantité d'eau qui se trouve dans la combinaison (eau de cristallisation de l'acide borique), et l'acide silicique qui résulte de là contient autant d'oxigène que l'acide borique. La combinaison saturée est une poudre blanche, qui, lorsqu'on verse de l'eau dessus, la repousse. Cependant, au bout de quelque temps, elle est attaquée par l'eau, qui s'échauffe un peu, et laisse indissous, sous forme gélatineuse, les trois quarts de l'acide silicique que la combinaison contenait; ce qui se dissout dans l'eau, est une combinaison de fluoride borique et de fluoride silicique, dans une proportion telle, que le premier contient trois fois plus de fluor qu'il n'y en a dans le dernier, combinaison qui se formerait si l'on ajoutait de l'acide silicique à l'acide hydrofluoborique, et que l'hydrogène cédât sa

Digitized by

place à du silicium. Si l'on met une base salifiable dans cette dissolution, il se précipite de l'acide silicique, et le radical de la base prend la place du silicium.

Acide hydrofluorique avec d'autres acides. L'acide hydrofluorique a beaucoup de tendance à se combiner avec d'autres acides plus faibles que lui, et j'aurai occasion dans la suite de décrire une multitude de combinaisons remarquables qu'il forme avec les acides métalliques. Ceux-ci se trouvent alors décomposés en fluorides correspondans, qui se combinent avec les fluorures neutres, et produisent un grand nombre de sels doubles. A cet égard, le fluor est placé sur la limite entre les corps halogènes et basigènes, puisque ses combinaisons avec les corps électronégatifs sont évidemment acides, et que celles avec les corps électropositifs, quoique n'étant pas si sensiblement basiques, occupent cependant, celles du moins avec les métaux alcalins, un degré moins parfait de neutralité, semblable, par exemple, à celui des phosphates à base alcaline. Il existe des combinaisons de fluorure de soufre, de fluorure de phosphore et de fluorure d'arsenic avec les fluorures potassique, sodique et autres; mais les caractères d'un corps halogène s'expriment aussi dans ces combinaisons d'une manière prononcée, puisque, plus ces corps unis au fluor sont électronégatifs, plus aussi leur combinaison avec lui est faible, et moins les fluorides ont de tendance à se combiner avec les fluorures, ce qui est l'inverse des corps amphigènes.

5. *Du sulfide hydrique.*

On obtient le *sulfide hydrique* (*acide hydrosulfurique, gaz hydrogène sulfuré*) en dissolvant dans un acide aqueux un sulfure métallique susceptible de décomposer l'eau. Le métal s'oxide aux dépens de l'eau, et en même temps il est dissous par l'acide, tandis que le soufre et l'hydrogène à l'état naissant se combinent ensemble. Le sulfide hydrique est gazeux à la température ordinaire de l'air, et la plupart du temps on

peut le dégager sans avoir besoin de recourir à la chaleur.

Si l'on veut opérer un dégagement de gaz très-rapide on prend du sulfure de fer (sulfure ferreux) porphyrisé (1), et un acide un peu concentré, par exemple, de l'acide sulfurique, étendu de quatre fois autant d'eau. Mais si l'on n'a besoin que d'un dégagement lent de gaz, ce qui est le cas le plus ordinaire, on se sert d'un acide très-étendu, et d'un sulfure de fer grossièrement pulvérisé. On peut aussi employer des sulfures de potassium, ou de calcium secs; mais la violence avec laquelle ces deux corps sont décomposés par les acides, les rend peu propres à cet usage. On prescrit également de dissoudre du sulfure d'antimoine (sulfure antimonique) dans de l'acide hydrochlorique concentré; mais ce procédé est plus dispendieux, et le gaz qu'il procure contient toujours une certaine quantité d'acide hydrochlorique, qui s'y est vaporisé. De quelque manière qu'on ait développé le gaz, il faut, avant de le recueillir, le faire passer à travers de l'eau, dans un flacon à part, afin de le débarrasser des portions du liquide employé pour sa préparation, qui auraient pu être mécaniquement entraînées par lui.

Lorsqu'on veut l'avoir à l'état gazeux, il convient de le recueillir sur une dissolution saturée de sel marin, de préférence à tout autre liquide; car l'eau pure l'absorbe en quantité notable, et le mercure le décompose peu à peu. On reconnaît qu'il est pur, quand la potasse caustique l'absorbe sans laisser de résidu, et qu'il ne trouble pas l'eau de chaux. Les matières étrangères qui peuvent s'y trouver mêlées sont du gaz hydrogène,

(1) Il est nécessaire que ce sulfure de fer ne contienne ni fer ni soufre en grand excès. Dans le premier cas, le gaz se trouve mêlé avec du gaz hydrogène, et, dans l'autre, le sulfure de fer ne se décompose point. La combinaison qu'on obtient en plongeant du fer, auquel on a donné une chaude suante, dans un creuset contenant du soufre, est celle qui convient le mieux pour cette opération.

quand le fer n'était pas saturé de soufre, et du gaz acide carbonique, lorsqu'on s'est servi de sulfures de potassium, de sodium ou de calcium.

Le sulfide hydrique appartient à la classe des gaz coercibles. Si l'on renferme du sulfure de fer, avec un peu d'acide hydrochlorique, dans un tube de verre recourbé et soudé aux deux bouts, de manière que les deux corps ne puissent entrer en contact qu'après qu'on a soudé l'extrémité ouverte, le sulfide hydrique qui se forme devient liquide; on peut le séparer de la dissolution de fer, par la distillation, en plongeant l'extrémité vide du tube dans un mélange de neige et de sel marin. Ce liquide, d'après la description qu'en donne Faraday, est sans couleur, clair et tellement mobile, qu'en comparaison de lui l'éther semble être peu coulant. Il réfracte la lumière avec plus de force que l'eau, ou au moins que l'acide sulfureux. Sa pesanteur spécifique est d'environ 0,9; et à une température de + 10 degrés, il a besoin d'une pression équivalente à 17 atmosphères pour rester liquide; si le tube vient à casser, il se convertit sur-le-champ en gaz.

Le sulfide hydrique a une odeur particulière, forte et extrêmement désagréable, qui ressemble à celle des œufs pourris. Il suffit d'en répandre un seul pouce cube dans l'atmosphère d'une grande chambre, pour que sa présence se fasse sentir sur-le-champ d'une manière désagréable dans tous les points, et l'odeur de ce corps est une de ses propriétés les plus caractérisques. Si l'on dirige sur la langue le courant qui sort du tube par lequel il se dégage, il détermine une sensation d'acidité, d'astringence et en même temps d'amertume désagréable, qui rappelle son odeur. Il est incolore. Sa pesanteur spécifique est de 1,1912, d'après les expériences de Thénard et de Gay-Lussac. Comme le gaz acide sulfureux, il est un peu plus pesant qu'on ne devrait s'y attendre, d'après le calcul de la capacité de saturation du soufre. On peut l'enflammer à l'air; il brûle avec une flamme bleue et un grand dégagement de gaz acide

sulfureux. Mêlé avec du gaz oxigène ou avec de l'air atmosphérique, il peut prendre feu par l'étincelle électrique, et alors il fait une violente explosion. Il a besoin d'une fois et demie son volume de gaz oxigène pour brûler complètement, et il donne un pareil volume de gaz acide sulfureux, avec un peu d'eau. Si l'on met moins d'oxigène, une partie du soufre reste sans être brûlée. Un mélange de gaz oxigène et de gaz sulfide hydrique, tous deux secs, ne se décompose point à la température ordinaire; mais si on le met en contact avec de l'eau, il ne tarde pas à s'en séparer du soufre. Ce phénomène tient sans doute à ce que le sulfide hydrique absorbé par l'eau, et par conséquent liquide, se décompose plus facilement que celui qui est à l'état de gaz. Quand on mêle du chlore, du brome ou de l'iode à l'état gazeux, avec le gaz sulfide hydrique, du soufre se dépose, et il se produit de l'acide hydrochlorique, hydrobromique ou hydriodique, tous trois sous forme gazeuse. Si l'on met un excès de ces trois corps, ils se combinent aussi avec le soufre. Le gaz acide sulfureux et le gaz sulfide hydrique n'agissent pas l'un sur l'autre à l'état sec, ou du moins n'exercent qu'une faible action; mais lorsqu'ils se rencontrent en présence de l'eau, ils se condensent réciproquement. Suivant Thénard, une partie de gaz acide sulfureux en condense deux de gaz sulfide hydrique, et forme un mélange de soufre et d'eau. D'après Thomson, un volume de gaz acide sulfureux condense un volume et demi de gaz sulfide hydrique, et il résulte de là un magma jaune, ayant une saveur faiblement acide, avec un arrière-goût mordicant, qui, lorsqu'on le chauffe, entre d'abord en fusion, puis se décompose. Thomson considère ce magma comme étant quelque autre chose qu'un simple mélange de soufre et d'eau : il se fonde pour cela sur la saveur acide qu'on lui trouve, sur son peu de fusibilité, qu'il dit être moindre que celle du soufre, et sur cette circonstance que, quand on le traite par l'eau ou l'alcool, ces liquides prennent une apparence laiteuse. Il le regarde

comme un acide particulier, qui ne peut cependant point entrer en combinaison avec les bases salifiables sans se décomposer, et qui, avec la potasse, ne produit que du foie de soufre (sulfure de potassium avec sulfate potassique). Cette substance a donc besoin d'être examinée de nouveau. Le gaz sulfide hydrique est absorbé difficilement par l'acide sulfurique concentré ; celui-ci se trouble, en raison du soufre qui s'y met en suspension, et prend l'odeur de l'acide sulfureux. Si l'on verse un peu d'acide nitrique fumant dans un flacon plein de gaz sulfide hydrique, le gaz est décomposé sur-le-champ; le flacon se remplit de vapeurs d'acide nitreux, et il se dépose une grande quantité de soufre sur sa paroi interne : si l'on bouche le flacon avec le doigt, aussitôt après avoir versé l'acide, le gaz prend feu, et le doigt est repoussé par une légère explosion. Cette déflagration tient à ce que, en fermant le flacon, le gaz ne peut plus se dilater, et dès-lors la chaleur devient assez considérable pour l'enflammer. L'expérience n'entraîne aucun danger dans des flacons de trois à six et huit pouces cubes de capacité. Si l'on mêle du gaz sulfide hydrique avec un volume égal au sien de gaz oxide nitrique, les deux gaz se décomposent l'un l'autre avec lenteur; il se dépose du sulfure ou du sulfhydrate ammonique, et il reste du gaz oxide nitreux.

Lorsqu'on fait passer du gaz sulfide hydrique, exempt de tout autre gaz, à travers un tube rouge, il s'en décompose une petite quantité; du gaz hydrogène est mis en liberté, et du soufre se dépose dans les parties les moins chaudes du tube. Le même changement a lieu par l'étincelle électrique, quoique cependant il s'opère alors avec plus de difficulté encore. De l'étain et du plomb (et, probablement aussi, la plupart des autres métaux), que l'on fait chauffer dans du gaz sulfide hydrique jusqu'à ce qu'ils entrent en fusion, se combinent avec le soufre, et laissent du gaz hydrogène pur, en volume égal à celui du gaz sulfide hydrique. Si l'on fait chauffer un des radicaux métalliques des alcalis, par exemple,

du potassium, dans le sulfide hydrique, il s'enflamme et brûle; mais la quantité d'hydrogène qui reste alors n'est que la moitié du volume qu'avait le gaz employé. Ceci tient à ce que le sulfure de potassium qui se forme aux dépens d'une moitié de gaz, se combine avec l'autre moitié sans lui faire subir d'altération, et donne lieu à un sel particulier, le sulfhydrate potassique. Si l'on fait passer du gaz sulfide hydrique sur un oxide métallique, il se forme un sulfure métallique et de l'eau; ce qui a lieu, pour la plupart des oxides, à la température ordinaire de l'air et avec échauffement de la masse, mais ne s'effectue néanmoins, pour quelques-uns d'entre eux, qu'à la chaleur rouge. Lorsque, par exemple, on fait passer du gaz sulfide hydrique sur de la chaux caustique rouge, c'est-à-dire exempte d'eau et d'acide, on obtient de l'eau, qui distille, et il reste du sulfure calcique. Presque tous les sels métalliques, tant à l'état sec qu'à celui de dissolution, sont décomposés par ce gaz. Les sels des métaux susceptibles de décomposer l'eau, comme le fer, le zinc, le manganèse, sont très-peu altérés par lui, et il suffit d'une petite quantité d'acide libre pour empêcher toute action de sa part. Les autres sels, au contraire, sont complètement convertis en sulfures métalliques. Ces sulfures étant en général colorés, on conçoit comment le sulfide hydrique a la propriété de colorer ordinairement en brun ou en noir divers sels métalliques secs, parmi lesquels ceux de plomb et d'argent sont si sensibles à cette action de sa part, qu'ils rivalisent avec son odeur fétide comme moyens propres à le faire reconnaître. Si, par exemple, on trace des caractères sur du papier avec une dissolution d'acétate plombique, et qu'on le place sous l'une des couvertures d'un livre, tandis qu'on met sous l'autre un second morceau de papier imbibé d'une liqueur exhalant du gaz sulfide hydrique (par exemple d'une dissolution de foie de soufre), et qu'on ferme ensuite le livre, on trouve, au bout de quelques heures, que l'écriture, auparavant invisible, est devenue noire ou brune et lisible. Ce gaz

Digitized by Google

a même la propriété de ternir certains métaux, tels que l'argent, le cuivre, le laiton; de sorte que quand on s'en sert pour des travaux de laboratoire, il faut écarter tous les ustensiles dont ces métaux font la base, comme chandeliers, boutons, etc., sans quoi ils se combinent à la surface avec du soufre, et deviennent ternes. L'air d'un appartement peut être chargé d'une assez grande quantité de gaz pour avoir une odeur extrêmement désagréable, sans être pour cela nuisible à ceux qui le respirent. Mais si le gaz est plus abondant, il détermine dans la trachée-artère et les poumons une inflammation difficile à guérir; et quand on le respire en plus grande proportion encore, il cause la mort sur-le-champ. Thénard rapporte que des oiseaux périssent dans de l'air qui n'en contient pas plus de $\frac{1}{1500}$ de son volume, et qu'un chien perd la vie lorsque l'air en contient $\frac{1}{8}$ pour cent.

Le gaz sulfide hydrique est absorbé lentement par l'eau. D'après les expériences de Saussure, l'eau à + 18 degrés en absorbe deux fois et demie son volume; d'après celles de Thénard et Gay-Lussac, elle en prend trois fois son volume à + 11 degrés. L'eau saturée de gaz est sans couleur. Elle répand la même odeur que lui, et rougit le papier de tournesol. Au bout de quelques heures, elle devient laiteuse et trouble, parce que l'oxigène de l'air, qui se trouve dans l'eau, décompose une certaine quantité de sulfide hydrique, et précipite du soufre. Si on laisse la liqueur en contact avec l'air, elle commence par se troubler à la surface, et subit ensuite la même altération dans toute sa masse. Dans des flacons bien bouchés, elle se conserve sans changer. Le gaz s'en échappe facilement, et l'ébullition le fait partir tout entier. Cette solution dans l'eau est décomposée par tous les corps qui décomposent le gaz, tels que le chlore, l'iode, l'acide sulfureux, l'acide nitrique, etc.; la liqueur devient trouble, et il se précipite du soufre. Les alcalis, les terres alcalines et les oxides métalliques détruisent sur-le-champ l'odeur du liquide, et produisent de l'eau, et un sulfure métallique.

Digitized by Google

La nature nous offre beaucoup de sources qui contiennent du sulfide hydrique en dissolution. Ces eaux sont appelées *sulfureuses*, et on en fait un fréquent usage en médecine. Un grand nombre de sources en Suède contiennent du sulfide hydrique, mais en si petite quantité qu'on ne peut constater sa présence que par l'odeur, en remplissant à moitié un verre d'eau, le couvrant avec la main, et le tenant sous le nez, après l'avoir remué quelque temps. Il n'est pas rare que le gaz soit, dans ces eaux, le produit de la putréfaction de matières organiques enfouies dans la terre aux environs de la source. Jadis on préparait dans les pharmacies une liqueur, dite *probatoire*, qui servait à découvrir la présence du plomb dans le vin; cette liqueur renfermait à la fois du gaz sulfide hydrique et de l'acide hydrochlorique.

Le gaz sulfide hydrique est absorbé aussi par l'alcool, qui, d'après Saussure, en peut prendre six fois son volume. Cette dissolution acquiert, au bout de quelques jours, une odeur particulière, qui semble annoncer une décomposition réciproque du gaz et de l'alcool.

Le sulfide hydrique résulte de 94,176 parties de soufre et 5,824 d'hydrogène, ou de deux volumes de gaz hydrogène et d'un de soufre gazeux, condensés en deux volumes. Dans les sels qu'il forme avec les sulfobases, le soufre de l'acide est en quantité égale à celui de la base. On devrait, d'après ce que nous avons admis pour les oxacides, pouvoir dire que sa capacité de saturation est égale à la quantité de soufre qu'il contient.

Son emploi comme réactif, en chimie, est fort étendu.

Le soufre peut se combiner avec l'hydrogène dans une autre proportion encore, et donner naissance, de cette manière, à de l'*hypersulfure d'hydrogène* (*sulfure d'hydrogène liquide*). On obtient ce composé en versant peu à peu, dans de l'acide hydrochlorique étendu d'eau, une dissolution concentrée de sulfure de potassium, préparé par la fusion du carbonate potassique avec un excès de soufre. Les radicaux des alcalis sont combinés, dans ce qu'on appelle les foies de soufre, avec

Digitized by Google

une quantité de soufre proportionnellement beaucoup plus considérable que celle qui est unie au fer dans le sulfure ferreux; en sorte que quand ces combinaisons viennent à être décomposées par des acides, il se sépare plus de soufre qu'il n'en faut pour convertir en gaz sulfide hydrique l'hydrogène mis à nu pendant l'oxidation du métal.

Quand on verse un acide goutte à goutte dans une dissolution de foie de soufre, il se précipite du soufre, et du gaz sulfide hydrique se dégage. Mais lorsque, au contraire, on suit le procédé indiqué ci-dessus, et que c'est la dissolution qu'on introduit dans l'acide, la plus grande partie du soufre entre en combinaison avec l'hydrogène, et il se forme de l'hypersulfure d'hydrogène. Pour que l'expérience réussisse, il faut que les liqueurs ne soient, ni trop concentrées, ni trop étendues, qu'on les fasse tiédir, et qu'on les remue sans cesse en les mêlant ensemble. Il se forme un corps jaunâtre, oléagineux, qui se précipite au fond du vase, et qui est transparent quand il ne se dégage pas trop de sulfide hydrique sous forme de gaz. Nous ne pouvons pas expliquer d'une manière satisfaisante pourquoi ce corps ne se forme que dans une liqueur acide, tandis qu'il se détruit de suite dans une liqueur alcaline; mais la même chose arrive pour le suroxide hydrique, dont les acides favorisent l'existence, tandis que les alcalis sont propices à la séparation de ses principes constituans.

L'hypersulfure d'hydrogène se décompose peu à peu en soufre et gaz sulfide hydrique, même dans des flacons bien bouchés, qui sont exposés par-là à se briser. Si on le recueille sur du papier gris, il se dégage d'abord un peu de gaz sulfide hydrique; mais ensuite il reste une masse jaunâtre, demi-transparente, qui adhère aux doigts comme la térébenthine, répand une odeur particulière, désagréable, différente de celle du gaz sulfide hydrique, et se solidifie entièrement au bout de quelques jours.

Lorsqu'on chauffe l'hypersulfure d'hydrogène dans la

liqueur acide où il a pris naissance, on peut faire bouillir assez long-temps cette dernière avant qu'il se soit entièrement réduit en gaz sulfide hydrique et en soufre. Les vapeurs du liquide bouillant, lorsqu'elles ne sentent plus autant le sulfide hydrique, ont l'odeur particulière de la combinaison oléagineuse, attaquent le nez et les yeux, presque comme le gaz cyanogène, et déposent sur les corps froids une liqueur trouble, semblable à du lait. De là paraît résulter qu'il existe réellement une combinaison d'hydrogène avec une plus grande quantité de soufre que celle qui se trouve dans l'hypersulfure oléagineux, et cette combinaison semble pouvoir se former aussi par la voie sèche, puisque, d'après l'assertion de Dumas, du soufre chauffé doucement dans du gaz phosphure tryhidrique absorbe une quantité considérable du gaz sulfide hydrique qui se produit au dépens du phosphure trihydrique.

La composition de l'hypersulfure d'hydrogène n'est point encore connue. Si l'hydrogène s'y trouvait uni à une quantité de soufre correspondante au plus haut degrés de sulfuration du potassium, il y serait combiné avec cinq fois autant de soufre qu'il y en a dans le gaz sulfide hydrique. Mais comme, pendant la formation de ce composé, une certaine quantité de gaz sulfide hydrique se dégage toujours, il serait possible qu'il contînt davantage de soufre.

Sulfide carbohydrique. Je désigne sous ce nom une combinaison de sulfide hydrique avec du sulfide carbonique, analogue, par exemple, à celle de l'acide hydrofluorique avec le fluoride borique. Ce corps acide a été isolé, pour la première fois, par Zeise, quoique ses combinaisons avec les bases salifiables fussent déjà connues auparavant. Voici comment on l'obtient, d'après le procédé que Zeise indique. On sature de l'alcool anhydre avec du gaz ammoniaque (dont je ferai connaître plus loin la préparation), et, après avoir versé la liqueur dans un flacon bien bouché, on y fait dissoudre du sulfide carbonique. Au bout de quelque temps, il se précipite une poudre cristalline, dont la formation conti-

nue pendant une heure ou une heure et demie. Cette poudre est un sel composé de sulfure ammonique et de sulfide carbonique. On la lave d'abord avec de l'alcool, puis avec de l'éther, car l'eau la décompose. On verse dessus un peu d'acide sulfurique, ou d'acide hydrochlorique, étendu d'eau ; il se sépare un liquide oléagineux, d'un brun rouge et transparent, sans dégagement d'une quantité notable de gaz sulfide hydrique. Puis on étend de suite le mélange de beaucoup d'eau, au fond de laquelle l'acide oléagineux se rassemble dans un plus grand état de pureté. Mais ce n'est pas seulement le sel ammonique qui produit cet acide ; on peut l'obtenir aussi en traitant de même tout sulfocarbonate dont le métal électropositif est susceptible de décomposer l'eau ou l'acide hydrochlorique. Cependant ce sulfide n'a pas une existence de longue durée, il ne tarde pas à se décomposer, et avec la même force, que l'eau soit pure, ou qu'elle soit acide. Il rougit le papier de tournesol, et chasse l'acide carbonique, par la voie humide, de ses combinaisons avec les bases salifiables, par exemple, des carbonates potassique et barytique, avec les alcalis desquels il produit des sulfocarbonates, solubles dans l'eau.

Le sulfide carbohydrique, ou acide hydrosulfocarbonique, est composé de sulfide hydrique, combiné avec une quantité de sulfide carbonique, qui contient deux fois autant de soufre que le sulfide hydrique : les quantités relatives de ces deux substances, en poids, sont de 30,9 de sulfide hydrique, et 69,1 de sulfide carbonique. Si l'on calcule la composition d'après le volume des élémens sous forme gazeuse, on trouve un volume de carbone, deux d'hydrogène et trois de soufre ; un volume de ce dernier est combiné avec l'hydrogène et les deux autres avec le carbone. Lorsque cet acide entre en contact avec une base salifiable, son hydrogène s'empare de l'oxigène de la base, le métal se combine avec le soufre, et le sulfure métallique s'unit au sulfide carbonique, de même que, dans la saturation de l'acide hydrofluoborique par une

base, le fluorure métallique se combine avec le fluoride borique. Si l'on conçoit, dans les sels produits par la combinaison d'un sulfure métallique avec du sulfide carbonique, le soufre échangé contre une quantite proportionnelle d'oxigène, il résulterait de là des carbonates au degré ordinaire de saturation de l'acide carbonique.

B. DES HYDRACIDES A RADICAL COMPOSÉ.

1. *De l'acide hydrocyanique.*

Lorsqu'on distille, avec de l'eau, soit des feuilles de pêcher ou de laurier-cerise (*prunus lauro cerasus*), soit la pellicule des amandes amères et les noyaux de divers fruits, le liquide qui passe a l'odeur et la saveur de ces corps; et si l'on vient à le mêler avec une dissolution saturée de fer dans l'acide carbonique, on voit un précipité bleu s'y former au bout de quelque temps. Ce précipité, qu'on appelle *bleu de Prusse*, est le caractère distinctif de l'*acide hydrocyanique* (*cyanide hydrique*), auquel la propriété de précipiter le fer avec une belle couleur bleue a valu son nom.

Long-temps avant que cet acide eût été trouvé dans la nature, on savait qu'il est un des produits de la calcination de matières animales avec un alcali. Ses propriétés étaient déjà connues en partie au commencement du siècle dernier, sans que lui-même le fût. Scheele parvint, le premier, à l'isoler, et ce fut lui qui apprit à le retirer du bleu de Prusse : de là le nom d'*acide prussique*, qu'il reçut d'abord.

Voici quel est le procédé que Scheele indique pour la préparation de cet acide. On prend deux parties de bleu de Prusse (1), et on les fait bouillir pendant une demi-heure, avec une partie d'oxide mercurique rouge, dans six parties d'eau, en remuant sans cesse pendant l'ébullition. Le mercure se combine avec le principe co-

(1) Cette substance doit être réduite en poudre très-fine; et si elle se granule pendant l'opération, on l'arrose avec un peu d'alcool, qui permet de la pulvériser parfaitement.

lorant du bleu de Prusse, et se dissout dans l'eau, laissant de l'oxide ferrique pour résidu. La dissolution, qui a une saveur métallique, est filtrée; on lave ce qui reste sur le filtre avec deux parties d'eau bouillante, et on l'exprime. La liqueur, qui contient du cyanure mercurique, est mêlée ensuite avec une partie et demie de limaille de fer et deux tiers de partie d'acide sulfurique, et l'on remue le mélange jusqu'à ce que le mercure se sépare. Alors on décante la liqueur, et on la distille à une douce chaleur, dans un appareil bien luté, jusqu'à ce qu'il en ait passé le quart. La limaille de fer dégage de l'hydrogène en passant à l'état d'oxide ferreux; cet hydrogène détruit la combinaison mercurielle, et le mercure se précipite sous forme métallique. L'acide sulfurique se combine avec l'oxide ferreux produit, enfin l'acide hydrocyanique mis à nu, passe à la distillation avec l'eau.

Les données que les expériences de Scheele nous avaient fournies sur la nature de l'acide hydrocyanique, étaient fort incomplètes. Mais nous devons à Gay-Lussac un travail plus étendu et fort instructif sur cette matière. Le procédé suivant est celui qu'il recommande, pour la préparation de cet acide. On prend une cornue tubulée, au bec de laquelle on lute bien l'une des extrémités d'un tube de verre, long d'un pied et demi ou de deux pieds, dont l'autre extrémité est lutée à un petit matras de verre. On remplit d'abord le tiers de la longueur du tube avec du marbre grossièrement concassé, et les deux autres tiers avec de la poudre grossière de chlorure calcique fondu. On introduit du cyanure mercurique bien pulvérisé dans la cornue, et on verse dessus de l'acide hydrochlorique concentré. A cet égard, il faut remarquer qu'on emploie un excès de cyanure mercurique, pour éviter qu'il ne passe de l'acide hydrochlorique avec le produit; celui qui pourrait se dégager, malgré cette précaution, est absorbé par le marbre contenu dans le tube, avec dégagement de gaz acide carbonique; mais il se perd alors de l'acide hydrocyanique, qui se

vaporise avec l'acide carbonique, et pour lequel on doit ménager, soit au tube, soit, mieux encore, au récipient, une ouverture susceptible d'être bouchée. En chauffant doucement la cornue, l'acide hydrocyanique distille, et se condense d'abord autour du marbre que le tube contient; d'où on le dirige, à l'aide d'une légère chaleur vers le chlorure calcique, et de là dans le récipient, qui doit être entouré d'un mélange réfrigérant.

Suivant Vauquelin, on obtient cet acide avec moins de peine encore, en remplissant un tube de verre de cyanure mercurique sec, et faisant passer dedans un courant de gaz sulfide hydrique; les produits sont alors de l'acide hydrocyanique et du sulfure de mercure. Si on entoure le tube d'eau chaude, l'acide hydrocyanique s'échappe par l'autre extrémité, et peut être recueilli dans un récipient entouré de glace. Quand on interrompt l'opération, avant que la décomposition ait atteint l'extrémité du tube opposée à celle qui reçoit le courant de sulfide hydrique, on obtient de l'acide hydrocyanique parfaitement exempt de sulfide hydrique, et le cyanure mercurique qui reste, peut être extrait ensuite au moyen de l'eau, en sorte qu'il n'est point perdu.

La méthode la moins dispendieuse pour préparer cet acide, suivant Gautier, est celle qui suit. On fait fondre du cyanure potassique et ferreux (prussiate de potasse purifié) dans un vase où l'air ne peut avoir accès. Le cyanure ferreux se décompose, et la masse fondue contient alors un mélange de cyanure potassique et de carbure de fer; on pulvérise cette masse, et on l'introduit dans un flacon semblable à celui qui sert pour la préparation du gaz hydrogène. On humecte légèrement la poudre, et l'on ajoute ensuite de l'acide hydrochlorique, par petites portions. Le flacon, plongé dans l'eau chaude, dégage de l'acide hydrocyanique, sous forme gazeuse. On fait passer ce gaz à travers un tube rempli de chlorure calcique, puis on le reçoit dans un petit flacon, dont la température est fort abaissée par l'immersion

dans un mélange réfrigérant. Là il se condense. Comme le cyanure potassique et ferreux est un sel qui coûte très-peu, et comme le cyanure potassique que l'on en retire est décomposé instantanément par l'acide hydrochlorique, sans que la chaleur ait besoin d'être assez forte pour que l'acide hydrocyanique puisse être mêlé d'acide hydrochlorique, cette méthode paraît mériter en effet la préférence.

L'acide hydrocyanique préparé par un de ces procédés a les propriétés suivantes. C'est un liquide incolore, très-volatil, d'une odeur forte, et analogue à celle des amandes amères. Sa saveur est d'abord fraîche, puis brûlante, et il laisse dans la gorge un arrière-goût très-prononcé d'amandes amères, accompagné d'un sentiment désagréable. Sa pesanteur spécifique est de 0,7058 à + 7 degrés, et de 0,6969 à + 18. Il entre en ébullition à + 26,5 degrés, et se solidifie à — 15 degrés, en prenant une forme qui a quelquefois de la ressemblance avec les cristallisations rayonnées du nitrate ammonique. A l'air, il se volatilise avec une rapidité telle, que même à + 20 degrés, il produit un froid suffisant pour le faire passer à l'état solide. A une température supérieure à + 26,5 degrés, il est gazeux, et jouit d'une pesanteur spécifique de 0,9476. Il rougit faiblement le papier de tournesol. Sous forme de gaz, de même que pris à l'intérieur, c'est l'un des plus violens poisons que l'on connaisse, et dont le maniement exige les plus grandes précautions. On raconte qu'il n'y a pas long-temps, un chimiste qui préparait cet acide, et qui en laissa par hasard tomber un peu sur son bras nu, dont la chaleur ne tarda pas à le faire évaporer, succomba, dans l'espace de deux heures, aux effets vénéneux de cette substance. L'acide hydrocyanique aqueux, préparé d'après la méthode de Scheele, et celui qu'on obtient en distillant des feuilles de laurier-cerise avec de l'eau, sont aussi des poisons redoutables, dont il suffit d'avaler une petite quantité pour trouver la mort en très-peu de temps. Depuis qu'on emploie en médecine une solution de cet acide dans l'eau,

on a imaginé, pour préparer cette dissolution facilement et de force toujours égale, une méthode qui consiste à dissoudre du cyanure mercurique dans de l'eau, jusqu'à ce qu'elle soit saturée, à faire ensuite passer un courant de gaz sulfide hydrique dans la liqueur, jusqu'à ce que le mercure soit précipité, et enfin à la débarrasser de l'excès de sulfide hydrique, par le moyen d'un peu de carbonate plombique; on termine en la laissant s'éclaircir dans un flacon bouché, et décantant la partie limpide.

L'acide hydrocyanique anhydre se décompose promptement, même dans des vaisseaux parfaitement clos, et lorsqu'on le tient à l'abri du contact de l'air, comme, par exemple, dans le vide du baromètre. La décomposition commence assez rapidement. Gay-Lussac rapporte qu'elle s'est opérée quelquefois au bout d'une heure, mais que parfois aussi l'acide a pu être conservé pendant quinze jours, sans offrir la moindre trace de décomposition. On ignore à quoi tient cette différence. La décomposition se manifeste d'abord par une couleur brun-rougeâtre que prend l'acide, et qui, peu à peu, devient plus foncée; ensuite il ne tarde pas à se déposer une masse charbonneuse, qui colore fortement l'eau et les acides, et qui exhale l'odeur de l'ammoniaque. Si la bouteille n'est pas bien bouchée, il ne reste bientôt qu'une masse charbonneuse, qui ne teint plus l'eau, et qui est une combinaison particulière de carbone et de nitrogène, sous forme solide. (Voyez tom. I, p. 346.) L'acide se trouve alors converti en cyanure ammonique, qui se volatilise, et en ce corps charbonneux dont il vient d'être parlé; mais il ne se forme point de gaz permanent. L'acide hydrocyanique étendu d'eau est très-facile à conserver dans l'obscurité. Il suffit de couvrir le flacon d'une couleur noire à l'huile pour pouvoir le garder même au jour. Dès qu'on enlève l'enduit opaque du flacon, l'acide se décompose complètement en peu de jours, même sans qu'on le débouche jamais; de sorte que la lumière paraît suffire seule pour opérer sa décomposition.

Digitized by Google

Lorsqu'on chauffe du soufre dans du gaz acide hydrocyanique, il absorbe ce gaz; et si on l'en sature, on obtient une combinaison solide, de couleur jaunâtre, avec des traces de texture cristalline, qui se dissout dans l'eau, ne précipite pas les sels de plomb, mais forme avec les alcalis, les terres et les oxides métalliques, des sels particuliers qui n'ont point encore été examinés jusqu'à présent.

Du phosphore, qu'on fait chauffer dans du gaz acide hydrocyanique, se sublime sans subir aucun changement. Si l'on fait passer le gaz sur du fer rouge, il se décompose en grande partie; du charbon se dépose autour du fer, et il se dégage un mélange à volumes égaux de gaz nitrogène et de gaz hydrogène, avec un peu d'acide hydrocyanique non décomposé, que l'on peut recueillir. Quand on chauffe du potassium dans du gaz acide hydrocyanique, il absorbe le gaz, et laisse une quantité d'hydrogène égale à la moitié du volume de l'acide : l'acide hydrocyanique se décompose dans cette opération, et le potassium se combine avec le cyanogène, tandis que tout l'hydrogène est mis à nu.

L'acide hydrocyanique est composé, d'après l'analyse de Gay-Lussac, de 3,65 parties d'hydrogène, et de 96,35 de cyanogène; ou, si l'on veut déterminer sa composition d'après le poids des élémens, de 44,27 parties de carbone, 52,08 de nitrogène, et 3,65 d'hydrogène. Si l'on convertit ces poids en volumes, l'acide hydrocyanique résulte de volumes égaux de gaz nitrogène, de gaz hydrogène et de carbone gazéiforme, qui, en se réunissant, se condensent d'un volume, c'est-à-dire d'un tiers du volume total; ou bien il est formé d'un volume de gaz cyanogène et d'un volume de gaz hydrogène, sans condensation, comme il arrive aux hydracides des corps halogènes simples. Dans cette hypothèse, sa pesanteur spécifique devrait être de 0,936; Gay-Lussac l'a trouvé de 0,9476; ce qui diffère un peu du résultat calculé, sans doute par suite de la contraction du gaz près de son point de condensation.

Les alcalis sont réduits par l'acide hydrocyanique, et leur radical métallique se combine avec le cyanogène. Mais quand le radical trouve occasion de s'oxider aux dépens de l'air, ou, sous l'influence même des plus faibles acides, aux dépens de l'eau, les dissolutions de ces combinaisons se décomposent de plusieurs manières différentes, toutes les fois qu'on les laisse exposées à l'air. Elles réagissent à la manière des alcalis, dont elles ont la saveur, et par conséquent aussi celle de l'acide hydrocyanique, puisque même les réactifs et l'organe du goût déterminent l'oxidation du radical alcalin et la formation de l'acide hydrocyanique. Elles se conservent mieux sous forme solide. Quand l'acide hydrocyanique se combine avec du cyanure ferreux, et donne naissance à ce qu'on appelle acide prussique ferruré, il forme avec ces bases des combinaisons plus stables, et l'on n'observe plus de réaction alcaline.

Le gaz acide hydrocyanique est décomposé, à une haute température, par la baryte et la potasse caustiques. Si on le fait passer sur ces corps, au rouge obscur, le carbone et le nitrogène (cyanogène) sont absorbés, et l'hydrogène mis en liberté. Au contraire, les oxides faciles à décomposer sont réduits par le gaz acide hydrocyanique à la chaleur rouge, et les métaux s'unissent au carbone, avec formation d'eau, de gaz acide carbonique et de gaz nitrogène, parfois aussi de gaz oxide nitrique.

L'acide hydrocyanique extrait des matières végétales est employé, à très-faibles doses, comme condiment, afin de communiquer à l'eau-de-vie et à certains alimens l'amertume particulière et agréable des amandes amères. Celui qu'on tire des cyanures sert aussi en médecine, à laquelle il fournit un médicament interne fort énergique. Ses qualités fortement vénéneuses exigent qu'on l'administre avec circonspection. Le meilleur contre-poison est l'ammoniaque caustique étendue, à l'aide de laquelle on est parvenu à rétablir des animaux empoisonnés par cet acide, et qui paraissaient déjà être

Digitized by Google

morts. Lassaigne indique la méthode suivante pour découvrir l'acide hydrocyanique, après la mort, dans les cadavres des hommes et des animaux qui ont succombé à son action. On coupe l'estomac par morceaux, on le mêle, ainsi que son contenu, avec un peu d'eau, et l'on distille le mélange à une douce chaleur. Lorsqu'un huitième environ de l'eau dont on s'est servi a passé, on enlève le produit, auquel on ajoute une goutte d'une dissolution de potasse caustique, et immédiatement après une petite quantité de dissolution de sulfate cuivrique. Il se manifeste un trouble, qui provient de l'alcali, mais qui contient aussi du cyanure cuivreux, s'il y avait de l'acide hydrocyanique dans la liqueur provenant de la distillation. En ajoutant une à deux gouttes d'acide hydrochlorique, cet acide dissout l'hydrate cuivrique, en laissant le cyanure, qui devient blanc. Si la liqueur ne contenait pas d'acide hydrocyanique, elle s'éclaircit. Lassaigne croit qu'on peut, à l'aide de cette méthode, reconnaître clairement la présence de l'acide hydrocyanique dans une liqueur où il n'entre que pour $\frac{1}{20000}$ du poids de celle-ci. Il assure qu'au contraire les sels ferroso-ferriques ne l'indiquent sensiblement que quand il fait la $\frac{1}{10000}$ partie du poids de la liqueur. Cependant ils ont toujours cet avantage, qu'alors la réaction est en même temps caractéristique, au lieu que celle du sel cuivrique aurait également lieu dans le cas où le produit de la distillation contiendrait un peu d'acide hydriodique. Grotthuss recommande le nitrate argentique neutre, comme le meilleur réactif pour découvrir de petites quantités d'acide hydrocyanique; mais ce sel ne convient que quand il n'y a point de combinaisons d'autres corps halogènes, par exemple, lorsqu'on veut déterminer combien d'acide hydrocyanique se trouve contenu dans une dissolution aqueuse de l'acide.

2° *De l'acide hydrosulfocyanique.*

On obtient l'*acide hydrosulfocyanique* (*acide prussique sulfuré*) de la manière suivante : on prend par-

ties égales de fleurs de soufre et de cyanure potassique et ferreux, effleuri et réduit en poudre très-fine, et on les fait fondre ensemble, sur la flamme d'une lampe à esprit de vin, à une température voisine de la chaleur rouge. On verse d'abord de l'eau sur la masse refroidie; puis un peu de potasse caustique dans la dissolution filtrée, jusqu'à ce qu'il ne se précipite plus d'oxide ferreux; après quoi on filtre. La liqueur incolore est évaporée jusqu'à siccité, puis redissoute dans le moins d'eau possible, mêlée, dans une cornue de verre, avec une dissolution concentrée d'acide phosphorique, et distillée. Il passe dans le récipient un acide sans couleur, doué d'une saveur fortement acide, avec une odeur acide et piquante, dont la pesanteur spécifique peut aller jusqu'à 1,022. Ce liquide entre en ébullition à + 103 degrés, et cristallise à — 10 degrés. Si, pour sa préparation, l'on substitue de l'acide sulfurique à l'acide phosphorique, on obtient un produit contenant de l'acide sulfureux.

La méthode la plus facile pour se procurer cet acide étendu d'eau, consiste à précipiter la dissolution de la combinaison de potassium dont il vient d'être parlé, avec une dissolution de nitrate argentique ou de nitrate mercureux, à bien laver le précipité, et, sans le faire sécher, à le délayer dans de l'eau, au milieu de laquelle on dirige ensuite un courant de gaz sulfide hydrique. Le précipité se convertit ainsi en sulfure métallique, et l'acide hydrosulfocyanique se dissout dans l'eau. On fait disparaître le sulfide hydrique en excès, soit par une douce évaporation, soit en ajoutant peu à peu du précipité, dont on conserve une portion, jusqu'à ce que l'odeur hépatique ait cessé.

L'acide hydrosulfocyanique n'a plus aucune des propriétés de l'acide hydrocyanique. Il ne donne point de sels doubles avec le fer. Ses sels sont incolores, et pour la plupart solubles dans l'alcool. Sa propriété la plus saillante consiste à donner, avec les sels ferriques neutres, une couleur rouge de sang, qui est si intense,

Digitized by Google

qu'elle suffit pour faire découvrir des quantités très-faibles de l'acide. Il rougit même par le contact avec des corps d'origine organique, tels que du papier, du liége, etc., à cause de l'oxide de fer que ces corps contiennent.

Abandonné à lui-même, cet acide se décompose peu à peu, et forme un liquide brun, d'où se précipite un corps jaune qui sera décrit plus loin. Le chlore le décompose, et y fait naître aussi ce corps jaune, avec de l'acide hydrocyanique. La pile électrique le décompose, le corps jaune et le gaz cyanogène s'en séparent au pôle positif, tandis que l'hydrogène se dégage au pôle négatif. Il agit comme poison sur les animaux, mais à un bien moindre degré que l'acide hydrocyanique.

L'acide hydrosulfocyanique résulte de la combinaison de l'hydrogène, avec un corps halogène composé, que nous appelons *sulfocyanogène*. Les essais tentés par divers chimistes, pour l'isoler, n'avaient pas réussi, parce qu'on s'imaginait qu'il serait gazeux. Mais les expériences récentes de Liebig paraissent prouver qu'il n'est pas gazéiforme, et qu'on peut le préparer aisément.

On avait depuis long-temps remarqué que l'acide hydrosulfocyanique liquide, exposé au contact de l'air, laisse déposer un corps jaune, que l'on regardait d'abord comme du soufre. Mais Vogel montra qu'il renferme aussi du carbone; Wœhler fit voir qu'il contient du cyanogène, mais point de carbone en excès uni au soufre; enfin Liebig prouva, par des expériences analytiques, que le soufre s'y trouve dans la même proportion que dans le sulfocyanogène, ce qui fait présumer que ce corps jaune n'est réellement que du sulfocyanogène. Je dirai même que la chose est décidée, s'il ne restait quelques objections à faire, auxquelles on n'a pas encore répondu définitivement.

D'après Liebig, on obtient le sulfocyanogène, en dissolvant du sulfocyanure potassique dans une petite quantité d'eau chaude, et faisant passer un courant de gaz chlore dans la liqueur, qu'il faut remuer sans cesse; la dissolution doit être exempte de potasse libre ou

carbonatée, que l'on sature avant l'opération par de l'acide hydrochlorique. Il se forme du chlorure potassique, et le sulfocyanogène se précipite sous forme d'une poudre jaune-rougeâtre, dont la couleur est d'autant plus rouge, que la liqueur est plus concentrée. Si la dissolution est très-étendue, il ne se précipite rien. Le précipité bien lavé s'agglomère fortement pendant la dessiccation, est doux au toucher, tache fortement les corps avec lesquels il se trouve en contact, et retient opiniâtrément de l'eau.

Le sulfocyanogène peut aussi être obtenu par la voie sèche, en faisant fondre du sulfocyanure potassique dans du chlore gazeux. Il se dégage d'abord des chlorures de soufre et de cyanogène, produits par la décomposition partielle du sulfocyanogène; mais à une certaine époque il s'élève une vapeur rouge et épaisse, qui se dépose à la partie supérieure du vase, sous forme d'une masse, partie rouge, partie rouge-jaunâtre, qui est du sulfocyanogène, n'ayant rien de cristallin, et renfermant d'ailleurs en mélange des produits de la décomposition du sulfocyanogène.

Enfin, on peut préparer du sulfocyanogène par la décomposition du sulfocyanure potassique, au moyen de l'acide nitrique.

Voici quelles sont les propriétés que Liebig assigne au sulfocyanogène. A l'état anhydre, il peut être sublimé en grande partie, sans se décomposer. Il se dégage d'abord du soufre, puis du sulfide carbonique et du cyanogène, la masse devient plus claire, et enfin elle se sublime au rouge naissant, sans laisser de résidu. Le sublimé n'est pas cristallin. Si le sulfocyanogène, soumis à l'action de la chaleur, renferme de l'humidité, on obtient du soufre et du carbonate ammonique, et il reste une masse noire, qui s'embrase à l'air, et brûle comme du charbon, sans laisser un résidu.

Le sulfocyanogène est insoluble dans l'eau et dans l'alcool. L'acide nitrique le décompose avec formation d'acide sulfurique, d'acide carbonique et d'ammoniaque.

L'acide sulfurique le dissout sans le décomposer; l'eau le précipite de la dissolution. La lessive de potasse caustique ne le dissout point, mais le colore en rouge et l'altère, de manière qu'après avoir décanté la lessive, l'alcool en dissout environ la moitié, et l'eau encore une bonne partie. La matière qui reste sans se dissoudre est d'un jaune clair; Liebig la considère comme un degré plus élevé de sulfuration du cyanogène. Si, au contraire, on le traite par une sulfobase, par exemple par le sulfure barytique, il en sépare du soufre; et il se forme du sulfocyanure barytique dans la liqueur, qui répand en même temps une légère odeur de sulfide hydrique. Fondu avec de la potasse, il produit du carbonate potassique, du sulfure et du sulfocyanure de la même base. Chauffé avec le potassium, il s'y combine avec un dégagement très-vif de lumière, et il se développe un gaz combustible, qui n'a pas encore été examiné; en même temps il se forme une masse saline très-fusible, qui renferme un mélange du sulfocyanure potassique, avec le cyanure et le sulfure du même métal. La manière dont ce corps se comporte avec la potasse caustique, les sulfobases avec lesquelles il paraît dégager du gaz sulfide hydrique, et avec le potassium, qui ne devrait former avec lui que du sulfocyanure, laissent des incertitudes sur sa véritable nature; cependant on peut admettre, avec Liebig, qu'un corps d'une composition si complexe pourra donner à la fois différens produits, lorsqu'on le soumettra à l'action de réactifs puissans.

Le sulfocyanogène est formé de soufre, de carbone et de nitrogène, tous les trois à volumes égaux, lorsqu'on les suppose réduits à l'état de gaz; ou il résulte d'un volume de cyanogène combiné avec un volume de soufre gazeux. Cent parties sont composées en poids de 44,91 parties de cyanogène (c'est-à-dire de 20,63 carbone, et 24,28 nitrogène), et 55,09 parties de soufre. (L'analyse de Liebig lui a donné 55,85 pour cent.)

L'acide hydrosulfocyanique est formé, sur cent parties, de 98,32 de sulfocyanogène, et de 1,68 d'hydrogène; ce

qui fait encore volumes égaux des deux à l'état de gaz.

Je dois dire à cette occasion que les phénomènes qu'offre le sulfocyanogène et ses combinaisons, peuvent encore être expliqués d'une autre manière. En effet, les sulfocyanures peuvent être regardés comme des sulfosels, dans lesquels la moitié du soufre constitue avec le métal une sulfobase. Car, en remplaçant par la pensée l'oxigène d'un cyanite par une proportion correspondante de soufre, on a un sulfocyanite, dont la composition est absolument identique avec celle du sulfocyanure. Dans ce cas, l'acide hydrosulfocyanique serait composé de sulfide hydrique, et d'un *sulfide cyaneux*, qui n'a pas encore été isolé, à l'instar des combinaisons acides de l'acide hydrofluorique avec le fluoride borique ou silicique.

Mais quelques circonstances s'opposent à cette manière de voir, et rendent improbable un pareil arrangement des corps simples qui entrent dans la composition du sulfocyanogène. Ainsi, les sulfocyanures n'ont aucune des propriétés qui caractérisent les sulfosels; ils ressemblent beaucoup plus aux sels haloïdes et aux oxisels, et se combinent assez souvent avec l'oxide correspondant au métal qu'ils contiennent, pour former des soussels; enfin, au moyen du sulfide hydrique, on peut extraire l'acide hydrosulfocyanique des sulfocyanures de cuivre, de plomb, de mercure et d'argent : le métal se transforme dans ce cas en une sulfobase; ce qui n'aurait pas lieu, s'il s'était trouvé d'avance à l'état de sulfobase dans ces sels.

L'acide hydrosulfocyanique fut découvert, il y a longtemps, par Rink, pendant que ce chimiste examinait quelques assertions de Winterl, relativement aux prussiates. Il trouva que sa combinaison avec la potasse pouvait être extraite, par l'alcool, de la masse calcinée qui sert à préparer le prussiate de potasse du commerce, et qu'on pouvait ensuite séparer l'acide par la distillation avec de l'acide sulfurique. Ces faits furent longtemps sans fixer l'attention, jusqu'à ce que Bucholz en confirma l'exactitude, et qu'enfin Porrett trouva que

Digitized by Google

l'acide résulte des élémens de l'acide hydrocyanique combinés avec du soufre, et qu'on peut obtenir ses sels, en traitant les prussiates (c'est-à-dire les cyanures ferreux doubles) par du soufre. Les expériences les plus complètes à ce sujet sont celles qui ont été faites par Vogel.

Acide hydrosulfocyanique hydrosulfuré (*sulfide hydrocyanique*, *sulfocyanide bihydrique*). J'ai déjà parlé précédemment de la propriété qu'a le sulfide hydrique de se combiner, comme acide, avec divers sulfures métalliques, et de produire ainsi un genre particulier de sels. Le sulfocyanide hydrique ou acide hydrosulfocyanique possède absolument la même propriété. Ces combinaisons ont été découvertes par Zeise. Quand on en décompose une par un acide, l'oxidation du sulfure métallique aux dépens de l'eau, fait naître du sulfide hydrique qui, lorsque les circonstances sont favorables, reste quelque temps en combinaison avec l'acide hydrosulfocyanique. De là résulte un acide double, composé de deux hydracides, savoir, l'acide hydrosulfocyanique et le sulfide hydrique, et analogue à ceux qui sont produits par la réunion de deux oxacides, tels, entre autres, que les acides iodique et sulfurique. Quoiqu'il soit vraisemblable que ces combinaisons peuvent être obtenues d'une manière plus directe, par exemple, au moyen de l'acide hydrosulfocyanique avec du sulfure de potassium, on n'a point encore essayé de se les procurer ainsi. C'est pourquoi je rapporterai ici la méthode que Zeise indique pour les préparer, quoiqu'elle soit beaucoup plus longue. On sature de l'alcool anhydre avec autant de gaz ammoniaque qu'il peut en absorber à + 10 degrés; après quoi on le mêle avec 0,4 de son premier volume d'alcool absolu et 0,16 du même volume de sulfide carbonique, dans un flacon, que l'on doit en remplir complètement, et que l'on tient, après l'avoir bien bouché, à une température de + 15 degrés. Au bout d'une heure et demie, il s'est précipité un sel cristallin, qui est la combinaison précédemment décrite (p. 206) de sulfide carbonique et de sulfure ammo-

Digitized by Google

nique. On passe aussi rapidement que possible la liqueur à travers un morceau de toile, et on la verse dans un autre flacon, que l'on bouche hermétiquement, qu'on laisse exposé pendant dix heures à une température de + 15 degrés, qu'on refroidit ensuite jusqu'à + 8 degrés, et qu'on plonge enfin dans un mélange d'eau et de glace. De cette manière, on obtient un autre sel cristallisé, qui est une combinaison de sulfure ammonique et d'acide hydrosulfocyanique. On enlève ce sel, on le lave avec un peu d'alcool refroidi à o degré, et on l'exprime entre deux feuilles de papier Joseph. Alors on en fait dissoudre une partie dans trois parties d'eau, et l'on ajoute sur-le-champ, à la dissolution, de l'acide hydrochlorique ou de l'acide sulfurique préalablement étendu du double de son poids d'eau; lorsque les deux liqueurs sont bien mêlées ensemble, on les étend d'une grande quantité d'eau à la fois; il se dépose alors un corps oléagineux au fond du vase, sans dégagement de gaz sulfide hydrique. Ce corps est l'acide double.

Dans l'état de pureté, l'acide hydrosulfocyanique hydrosulfuré n'a pas de couleur; mais ses propriétés n'ont point été examinées, parce que l'eau le décompose avec une grande rapidité. Zeise a remarqué en outre, que quand on mêle le sel sec avec un peu d'acide sulfurique étendu, il se sépare une matière qui ressemble à du suif, que la liqueur décompose rapidement, et qui, comme la précédente, n'a pas pu être examinée.

Lorsque cet acide double est mis en contact avec une oxibase, celle-ci est convertie par le sulfide hydrique en un sulfure métallique, qui forme un sel en se combinant avec l'acide hydrosulfocyanique. Par conséquent, l'acide hydrosulfocyanique a la propriété de produire des sels, tant avec les oxides qu'avec les sulfures métalliques; mais, dans le premier cas, l'hydrogène est oxidé, et il se forme des sulfocyanures métalliques; tandis que, dans le second, l'hydrogène reste : si l'on fait chauffer le sel produit, il s'échappe, avec le soufre, contenu

dans le sulfure métallique, et le sulfocyanure métallique reste.

Cet acide double est composé de 22,34 parties de sulfide hydrique et 77,66 d'acide hydrosulfocyanique, ce qui correspond probablement à un volume du premier et deux volumes du second, puisque l'acide hydrosulfocyanique contient deux fois autant de soufre que le sulfide hydrique. Les combinaisons de l'acide double ne sont pas de longue durée par la voie humide; car elles ont de la tendance à produire, par la décomposition de l'eau, des combinaisons oxigénées, dont l'existence repose sur des affinités beaucoup plus puissantes.

Il est évident que si l'on admet la seconde des hypothèses rapportées à l'article de l'acide hydrosulfocyanique, la combinaison, qu'on vient de décrire doit résulter du sulfide cyaneux avec une quantité double de sulfide hydrique. Mais alors une grande difficulté se présente, c'est qu'en saturant ce double acide par des oxibases, il ne se forme pas des sulfosels basiques, mais une moitié du sulfide hydrique convertit l'oxibase en sulfobase, et celle-ci se combine à la fois avec le sulfide cyaneux et avec l'autre moitié non décomposée du sulfide hydrique; ce qui suppose que les deux sulfides doivent être réunis en un seul corps électronégatif (comme, par exemple, l'acide sulfurique et l'acide sulfureux dans l'acide hyposulfurique), et détruit toute idée d'un acide double ou d'une combinaison de deux acides.

Les combinaisons de l'acide hydrosulfocyanique avec les sulfobases, appartiennent évidemment à la classe des sulfosels, et sont appelées *sulfohydrocyanates*. L'acide hydrosulfocyanique y contient deux fois autant de soufre que la sulfobase qu'il sature.

3. *De l'acide hydrohypersulfocyanique.*

Lorsqu'on chauffe doucement du sulfocyanure mercureux dans du gaz sulfide hydrique ou dans du gaz acide

hydrochlorique, il se décompose; on obtient, soit du sulfure, soit du chlorure de mercure, et des gouttes d'un liquide se déposent dans la portion la plus froide du vaisseau. Ces gouttes sont, au premier aperçu, sans couleur, et paraissent être de l'acide hydrosulfocyanique anhydre; mais, au bout de quelques instans, elles deviennent jaunâtres, et se prennent en petits cristaux transparens, dont le groupement produit des étoiles. Ces cristaux se décomposent peu à peu d'eux-mêmes; il se dégage du gaz acide hydrocyanique, et il reste une masse jaune-orangé, non transparente, qui est insoluble dans l'eau, et qui représente une poudre non cristalline. Wœhler, qui le premier fit cet essai, la considère comme une combinaison d'acide hydrocyanique avec peut-être deux fois autant de soufre qu'il y en a dans l'acide hydrosulfocyanique, attendu qu'elle se forme par suite du dégagement d'une partie de l'acide hydrocyanique. Ce qui paraît démontrer que le corps jaune contient de l'hydrogène, et qu'il constitue réellement un hydracide, c'est que, quand on le chauffe avec du potassium, il s'unit à ce métal, avec manifestation de lumière, dégage du gaz hydrogène, et produit un mélange de sulfure et de sulfocyanure de potassium.

On n'est point encore parvenu à isoler le radical de cet hydracide. Cependant nous l'appellerons *hypersulfocyanogène*, et sa combinaison avec l'hydrogène, *acide hydrohypersulfocyanique* (*hypersulfocyanide hydrique*). Considéré comme acide, l'acide hydrohypersulfocyanique est très-faible. Lorsqu'on le combine avec des bases salifiables, il produit des *hypersulfocyanures*, qui ont été peu étudiés. Si on les chauffe, la moitié de leur soufre se volatilise, et il se forme des sulfocyanures métalliques.

Il est clair que ces combinaisons peuvent aussi être expliquées d'après les données d'une autre hypothèse. On les considère alors comme des sulfosels, dans lesquels l'élément électronégatif est une combinaison de

Digitized by Google

cyanogène avec une quantité double de soufre, un *sulfide cyanique*. Les sels eux-mêmes sont appelés, d'après cela, *sulfocyanates*.

Cyanogène hydrosulfuré. Ce corps se forme quand on met en contact du gaz cyanogène et du gaz sulfide hydrique, avec l'intermède de l'alcool ou de l'eau. Il a été décrit pour la première fois par Wœhler, qui indique la manière suivante de l'obtenir, comme étant la meilleure. On fait passer ensemble du gaz cyanogène et du gaz sulfide hydrique dans une cornue pleine d'eau et renversée sur ce liquide, avec lequel on remue bien le mélange des gaz : l'eau prend une couleur jaune, et dépose peu à peu d'épais flocons d'un jaune orangé, que par un examen attentif on reconnaît être composés d'aiguilles déliées. On met ces flocons à part, on les lave avec de l'eau froide, et on les dissout dans une petite quantité d'alcool bouillant; ils se déposent, par le refroidissement, sous la forme de petits cristaux brillans et opaques, d'une belle couleur rouge-orangé. Ces cristaux sont du cyanogène hydrosulfuré.

Ce composé est peu soluble dans l'eau froide, qu'il colore en jaune. L'eau bouillante en dissout une plus grande quantité; mais par le refroidissement elle laisse déposer l'excès, et devient trouble. Peu soluble dans l'alcool froid, il l'est bien davantage dans l'alcool bouillant. Lorsqu'on le fait chauffer, il se sublime en partie sans éprouver aucun changement; mais la plus grande partie subit une décomposition, dont les résultats sont du sulfure ammonique et du charbon. Si on le chauffe avec de la limaille de cuivre, ou d'un autre métal qui se combine facilement avec le soufre, on obtient un sulfure métallique mêlé de charbon, et il se dégage du gaz ammoniaque, sans la moindre trace d'acide carbonique, circonstance qui prouve qu'il n'entre point d'oxigène dans la composition de ce corps. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré, et en est précipité par l'eau, sans avoir subi d'altération. A la température ordinaire, il se combine avec les al-

calis caustiques, d'où les acides le précipitent tel qu'il était avant la combinaison : l'hydrogène, dans ce cas, paraît réduire l'alcali, dont le radical forme alors un sel avec un corps halogène composé de cyanogène et de soufre dans d'autres proportions que celles qui constituent les deux combinaisons précédentes. Ces sels sont décomposés par la chaleur, qui les convertit en un mélange de sulfure et de sulfocyanure métalliques. Si l'on cherche à dissoudre le cyanogène hydrosulfuré dans des carbonates alcalins, ce qui ne peut se faire qu'avec le secours de la chaleur, il éprouve le même genre de décomposition. Sa dissolution précipite les sels de plomb avec une belle couleur jaune, et le précipité, de même que celui, qu'il donne avec les sels de cuivre, est susceptible de se dessécher à une très-douce chaleur, sans se décomposer.

Les proportions relatives des élémens de ce corps ne sont point encore connues. Wœhler prétend qu'il contient à peu près 53 pour cent de soufre, et que le nitrogène et le carbone s'y trouvent dans les mêmes proportions que dans le cyanogène. Ceci s'accorde avec le cas dans lequel un volume de cyanogène gazeux aurait condensé deux volumes de gaz sulfide hydrique, et où la combinaison résulterait de 43,43 parties de cyanogène et 56,57 de sulfide hydrique. Mais cette proportion, qui correspondrait à de l'acide hydrosulfocyanique avec une quantité d'hydrogène, double de celle que l'acide hydrosulfocyanique contient, ne s'accorde point avec l'observation, faite par Wœhler, que sa combinaison avec la potasse donne du sulfocyanure et du sulfure de potassium; ce qui suppose plus de soufre qu'il n'y en a dans le sulfocyanogène.

L'eau dans le sein de laquelle la substance dont nous venons de nous occuper s'est déposée en flocons d'un jaune orangé, donne encore, par l'évaporation, une autre matière cristallisée jaune, que Gay-Lussac a décrite le premier, mais dont on ne connaît, ni la composition, ni les propriétés. Gay-Lussac l'a obtenue en mê-

Digitized by Google

lant ensemble un volume de gaz cyanogène et un volume et demi de gaz sulfide hydrique. Les gaz n'agissent l'un sur l'autre qu'en présence de l'humidité; il se forme alors peu à peu des aiguilles déliées, d'un jaune clair, qui sont très-solubles dans l'eau, et dont la dissolution ne précipite pas les sels de plomb; tandis que celle de la combinaison rouge-orangé, qui a été décrite précédemment, les précipite avec une couleur jaune très-vive. La formation simultanée de ces deux corps paraît expliquer pourquoi le cyanogène et le gaz sulfide hydrique n'agissent l'un sur l'autre qu'en présence de l'eau.

DES MÉTAUX.

Les métaux sont des corps combustibles, opaques, conducteurs de l'électricité et de la chaleur, qui, lorsqu'on les polit, acquièrent un brillant particulier qu'on désigne par l'épithète de métallique. La découverte de la composition des alcalis et des terres a donné une tout autre direction aux idées que nous nous formions d'eux. Elle nous a montré des corps auxquels manquent quelques-unes des propriétés principales des métaux connus jusqu'alors, et qui néanmoins appartiennent indubitablement à la même classe.

Les qualités physiques que l'on considère en général comme caractères distinctifs des métaux, sont les suivantes :

1° L'*opacité*, tant à l'état liquide qu'à l'état solide. Une feuille d'argent de $\frac{1}{100000}$ de pouce d'épaisseur ne laisse pas passer un seul rayon de lumière. Cependant cette propriété n'est point absolue; car une feuille d'or épaisse de $\frac{1}{200000}$ de pouce paraît verte quand on la regarde par transparence; ce qui n'aurait pas lieu, si les rayons verts de la lumière ne pouvaient point la traverser.

2° L'*éclat métallique*. Cette propriété dépend de l'opacité des métaux, qui fait que la lumière est réfléchie par leur surface plus complètement qu'elle ne l'est par celle d'autres corps. Cependant les métaux n'en jouissent pas tous au même degré. Parmi les métaux ordinaires, le platine est celui qui a le plus d'éclat. Viennent ensuite, d'après les expériences de Leslie, l'acier, l'argent, le mercure, l'or, le cuivre, l'étain et le plomb.

3° La *fusibilité*. Tous les métaux peuvent être fondus. Dans cet état, ils conservent leur opacité; mais ils exigent, pour se liquéfier, des températures tellement inégales que, tandis que le mercure se liquéfie à — 38 degrés, le platine exige, pour entrer en fusion, le plus haut degré de chaleur que nous puissions produire par le chalumeau à gaz oxigène, ou au foyer d'un miroir propre aux effets de combustion. Le fer et le platine se ramollissent avant de se fondre, ce qui permet de les braser. Presque tous les métaux prennent une forme cristalline régulière, quand ils passent lentement et sans trouble de l'état liquide à l'état solide. Le meilleur moyen pour mettre cette cristallisation en évidence, consiste à décomposer des dissolutions métalliques étendues par l'action d'une faible pile électrique. Le métal se dépose en cristaux brillans sur le conducteur négatif. On aperçoit souvent cette texture cristalline en attaquant légèrement par un acide faible la surface d'un métal refroidi après avoir été fondu, mais qui n'a été soumis ni au marteau ni au laminoir; l'acide dissout seulement la couche extérieure, celle qui s'était solidifiée la première, et met à nu la texture cristalline. Quelques métaux se volatilisent à une légère chaleur; d'autres exigent, au contraire, un feu violent; et les plus réfractaires, l'or et le platine, par exemple, ne peuvent être volatilisés qu'au foyer de grands miroirs à combustion.

4° La *pesanteur* et la *densité*. Une pesanteur spécifique supérieure à celle des autres corps était considérée autrefois comme un des principaux caractères distinctifs des métaux, dont, avant la décomposition des alcalis, on ne connaissait aucun qui ne fût au moins six fois plus pesant que l'eau; mais les radicaux métalliques de la plupart des alcalis et des terres sont beaucoup plus légers que ce liquide. Le potassium, par exemple, surnage l'eau et l'eau-de-vie ordinaire. Une grande densité ne peut donc plus être mise au nombre des caractères des métaux, puisque cette classe renferme des corps plus

légers que l'eau, comme le potassium; et d'autres, dix-neuf à vingt fois plus pesans qu'elle, comme l'or et le platine.

5° La *propriété d'être meilleurs conducteurs du calorique et de l'électricité que ne le sont les autres corps*, est un des caractères les plus saillans des métaux. Certains corps combustibles non métalliques, le charbon, par exemple, sont conducteurs de l'électricité, mais très-mauvais conducteurs du calorique; d'autres, tels que le soufre, ne sont conducteurs ni de l'une, ni de l'autre. Les métaux se rapprochent tellement entre eux relativement à leur faculté conductrice de l'électricité, qu'on a eu beaucoup de peine à découvrir des différences sensibles entre eux. Ils surpassent sous ce rapport tellement les autres corps, que, par exemple, un cylindre d'eau long d'un pouce oppose, suivant Cavendish, autant de résistance à l'électricité qu'un cylindre en fer, de même épaisseur, ayant quatre cent millions de pouces de longueur. Le charbon lui-même, d'après Davy, résiste plusieurs milliers de fois plus au passage de l'électricité que le fer et le platine, qui, de tous les métaux, sont cependant les moins bons conducteurs de ce fluide. Children a conclu de quelques expériences faites avec une très-grande pile électrique, que la propriété conductrice de l'électricité se comporte à peu près, dans les métaux, comme leur faculté conductrice du calorique. Nous avons vu que l'électricité, en se déchargeant, ne produit de la lumière et de la chaleur, que quand la masse du corps conducteur est trop peu considérable, et que ce corps met ainsi obstacle à son passage. Par conséquent, si deux fils de métaux différens, mais d'égale grosseur, sont échauffés à des degrés différens par la décharge d'une même quantité d'électricité, il semble résulter de là que le métal qui s'échauffe le plus est moins bon conducteur que l'autre. Children croit avoir trouvé que les métaux suivans doivent être classés ainsi, par rapport à leur faculté conductrice de l'électricité : argent, zinc, or et

cuivre. H. Davy a remarqué que cette faculté change avec la température, dont l'élévation la diminue et l'abaissement l'augmente. Lorsque, par exemple, un fil métallique rougit à l'air, par la décharge d'une forte pile électrique, il ne peut plus décharger toute la masse d'électricité contenue dans cette pile; si on le fait ensuite passer à travers de l'huile, de l'alcool, de l'eau, en un mot à travers un milieu capable de le refroidir, il cesse d'être rouge, et décharge alors complètement la pile. Davy explique par-là une expérience fort intéressante qu'il a faite : on place dans un circuit électrique un fil de platine long de quatre à six pouces, et assez mince pour que l'électricité qui le traverse le fasse rougir dans toute sa longueur; on en expose alors une partie à la flamme d'une lampe à esprit de vin, de manière à la porter au rouge-blanc : à l'instant même, le reste du fil se refroidit jusqu'au-dessous de la température du rouge visible. Si, au contraire, on applique un morceau de glace sur un point quelconque du fil rouge, ou qu'on y dirige un courant d'air froid, toutes les autres parties de ce fil deviennent instantanément beaucoup plus chaudes, et passent du rouge incandescent au rouge blanc. Pour déterminer la différence de faculté conductrice de quelques métaux, Davy prit des fils de mêmes dimensions, et chercha combien de paires d'une forte pile électrique ils pouvaient décharger, de manière à ne produire aucun effet sensible dans un appareil propre à décomposer l'eau. Il trouva que le fer en pouvait décharger complètement six, le platine onze, l'étain douze, le cuivre et le plomb cinquante-six, et l'argent soixante-cinq; ce qui permet d'établir l'ordre dans lequel ils conduisent l'électricité. Mais la chaleur excitée dans les mauvais conducteurs ne permet pas de calculer exactement la faculté conductrice relative. Davy a trouvé, en outre, que, dans chaque métal, cette faculté est proportionnelle à la masse du métal, mais qu'elle ne l'est point à sa surface, et qu'elle est en raison inverse de la longueur du morceau servant de conducteur. Ainsi, par exemple, lors-

qu'un fil de platine, épais de $\frac{1}{220}$ de pouce et long de six pouces, déchargeait dix paires de plaques, vingt paires l'étaient par un fil long de trois pouces et ayant la même épaisseur. Si une certaine longueur d'un fil métallique décharge un certain nombre de paires d'une pile électrique, un fil de même longueur, mais six fois plus pesant, ou, ce qui revient au même, six de ces fils, en décharger ont un nombre six fois plus considérable. Davy a essayé de baser sur ces faits une autre méthode de découvrir les différences dans la faculté conductrice de l'électricité de divers métaux : il a pris pour cela des fils métalliques de même épaisseur, et mesuré la longueur de chacun qui était strictement nécessaire pour décharger complètement la même pile électrique. De cette manière, il a trouvé les longueurs proportionnelles suivantes :

Argent	60
Cuivre	55
Or	40
Plomb	38
Platine	10
Palladium	9
Fer	8

nombres qui expriment par conséquent la faculté conductrice relative de ces métaux.

Becquerel a découvert depuis, par des expériences dans lesquelles il s'est servi, pour mesurer la faculté conductrice de différens corps, d'une aiguille aimantée renfermée dans un multiplicateur électromagnétique, qu'il faut, pour que des fils d'un même métal aient la même faculté conductrice, que le rapport de la longueur au diamètre soit le même dans tous; ce qui est précisément, quant au fond, le résultat auquel était arrivé Davy. Mais, pour ce qui concerne l'inégalité de faculté conductrice, à grosseur égale des fils de métaux différens, il a obtenu des résultats qui diffèrent de ceux de Davy, savoir :

Digitized by Google

Cuivre	100
Or	93,60
Argent	73,60
Zinc	28,50
Platine	16,40
Fer	15,80
Étain	15,50
Plomb	8,30
Mercure	3,45
Potassium	1,33

La faculté conductrice du calorique ne présente pas moins de différences parmi les métaux. L'argent est celui qui la possède au plus haut degré; viennent ensuite le cuivre et l'or. Le fer et surtout le platine sont les plus mauvais conducteurs de tous. On démontre cette différence par une expérience fort simple : on prend des fils de différens métaux, mais passés à travers le même trou de filière, afin qu'ils aient exactement le même diamètre; on les trempe dans de la cire fondue, et lorsqu'ils sont refroidis, on tient l'une des extrémités de chacun horizontalement dans la flamme d'une bougie, jusqu'à ce qu'il paraisse ne vouloir plus se fondre de cire; on mesure ensuite quelle est l'étendue du fil dans laquelle il s'en est fondu, en comptant depuis le bord extrême de la flamme. Plus la cire s'est fondue loin, et plus la faculté conductrice du métal est considérable. Cette expérience procure un résultat plus certain encore, lorsqu'on visse les fils métalliques autour d'une boule en cuivre pleine, que l'on chauffe à la flamme tranquille d'une lampe à l'huile; on mesure ensuite, à combien de distance du bord de la boule la cire s'est fondue. On peut aussi, au lieu de l'enduit de cire, fixer de petits morceaux de phosphore sur chaque fil, à une égale distance de la boule, et noter ensuite le temps nécessaire pour échauffer chaque métal au degré que le phosphore exige pour prendre feu. Mais ces méthodes ne procurent que des résultats approximatifs. Despretz a essayé de mesurer exac-

tement la différence de faculté conductrice du calorique dont jouissent quelques métaux : pour y parvenir, il a fait construire avec ces métaux des prismes d'égale grandeur, présentant à des distances déterminées des enfoncemens qu'il remplissait de mercure, pour y plonger des boules de thermomètre. L'une des extrémités de chaque prisme était chauffée, sur une lampe d'Argand, avec une telle uniformité, que le thermomètre le plus voisin de cette extrémité marquait le même degré dans tous les prismes, et l'application de la chaleur fut continuée jusqu'à ce qu'on cessât de remarquer un accroissement de température à l'autre extrémité : il devint alors possible d'évaluer la différence de la faculté conductrice d'après l'état différent des thermomètres à des distances données du premier. Pour rendre l'effet de la radiation uniforme dans cette expérience, tous les prismes avaient été recouverts d'une couche également épaisse d'un même vernis. On trouva de cette manière que tel était l'ordre dans lequel les cinq métaux suivans devaient être rangés, par rapport à leur faculté conductrice du calorique : cuivre, fer, zinc, étain et plomb. La faculté conductrice du cuivre était à celle du fer comme 12 : 5. Dans le fer et le zinc elle est à peu près la même; mais le plomb n'a que la moitié de celle du fer, ou un cinquième de celle du cuivre.

6° La *malléabilité* et la *ténacité*. Ces propriétés n'appartiennent point à tous les métaux. Quelques-uns se brisent sous le marteau et se réduisent en poudre : d'autres sont malléables jusqu'à un certain degré; mais lorsque l'on continue à les forger, ils se fendillent; si alors on les fait rougir, on peut ensuite les forger encore. On attribue ce phénomène à ce que les molécules qui étaient sur le point d'être détachées les unes des autres par l'action du marteau, s'agglutinent de nouveau sous l'influence de la chaleur rouge. Pendant qu'on forge un métal, il acquiert plus de densité, de la chaleur se développe, et sa pesanteur spécifique augmente. On peut, par certains procédés, forger un clou de fer de manière à le faire rougir. Autrefois on partageait

Digitized by Google

les métaux, d'après leur malléabilité, en métaux *parfaits*, qui se laissent forger, et *demi-métaux*, qui se brisent sous le marteau; mais on a abandonné ces expressions pour les épithètes de *malléables* et *cassans*. Les métaux malléables se font remarquer par leur ténacité, qui fait qu'une force très-considérable est nécessaire pour séparer, en les tirant en sens inverse, leurs molécules. A l'égard de la ténacité, ils se rangent dans l'ordre suivant : fer, cuivre, platine, argent, or, étain, zinc, plomb.

7° La *mollesse*. La plupart des métaux sont mous jusqu'à un certain point. Cette propriété, jointe à leur ténacité, explique comment on parvient à les tirer en fils. C'est à elle aussi qu'ils doivent la facnlté de recevoir les impressions d'autres corps plus durs. Cependant il est des composés métalliques qui ne le cèdent à nul corps en dureté : tels sont, par exemple, le carbure de fer (acier, fonte blanche), et le phosphure de cuivre.

Les propriétés *chimiques* qui appartiennent à tous les métaux sont :

1° De pouvoir se combiner avec l'oxigène;

2° De pouvoir entrer en combinaison avec les corps combustibles non métalliques, ou les métalloïdes;

3° De pouvoir se combiner les uns avec les autres;

4° Enfin, de ne pouvoir s'unir avec des corps oxidés sans être eux-mêmes combinés auparavant avec de l'oxigène. C'est ce défaut d'affinité entre les métaux et les corps oxidés qui fait que, quand on fond les premiers dans des creusets d'argile, avec des flux terreux ou avec du verre, ils prennent une surface convexe, ou forment des grains ronds lorsqu'ils sont en petite quantité.

Mais, aavnt d'approfondir les propriétés chimiques des métaux, je dois dire d'abord quels sont leurs noms, et comment on les divise.

Lorsqu'on eut appris à connaître les radicaux des terres et des alcalis, on crut d'abord devoir les séparer des métaux proprement dits, parce qu'ils sont plus légers et plus combustibles que tous les corps qu'on con-

naissait jusqu'alors. Mais, malgré les avantages que présenterait une pareille méthode, sous le rapport de la commodité, elle ne serait point naturelle, appliquée à ces radicaux métalliques. On ne peut donc admettre cette division que pour les différences caractéristiques des métaux oxidés, qu'on partage en alcalis, terres et oxides métalliques. Nous y sommes habitués, et y renoncer serait plutôt porter le désordre dans la science, qu'en rendre l'étude plus facile. Cependant elle est purement arbitraire; car il n'y a pas de limite naturelle entre ces trois classes de métaux oxidés. Nous verrons qu'on ne peut point assigner de ligne de démarcation bien précise entre les terres et les alcalis; ce qui a même déterminé quelques chimistes à ranger certaines terres dans le nombre des alcalis. Nous trouverons de même, dans la série suivante, qu'il n'y a point non plus de limite tranchée entre les terres et les oxides métalliques, par exemple, entre l'alumine, la zircone, la silice, l'acide tantalique, l'acide titanique, l'oxide stannique, l'acide antimonique, ou entre l'alumine, la glucine, l'yttria, l'oxide céreux, l'oxide plombique. Celui qui connaît déjà les propriétés de ces corps, trouve qu'on passe d'une classe à l'autre par des nuances si peu sensibles, qu'il ne peut certainement pas apercevoir de limite naturelle entre elles.

Nous traiterons ici des métaux dans deux sections, comprenant : l'une, les *radicaux des alcalis et des terres;* l'autre, *ceux des oxides proprement dits et des acides métalliques.*

Les premiers se distinguent par leur plus grande légèreté. La plupart sont plus légers ou à peine plus pesans que l'eau, et tellement combustibles, qu'ils la décomposent à la température ordinaire de l'air. On leur donne des noms tirés de ceux de leurs oxides; *potassium*, *sodium*, *lithium*, *ammonium*, *barium*, *strontium*, *calcium*, *magnésium*, *aluminium*, *glucinium*, *yttrium*, *zirconium*, *thorium.*

La seconde section se subdivise, à son tour, en deux classes.

Digitized by Google

Dans la première classe, sont rangés les *métaux électronégatifs*, c'est-à-dire ceux qui, en se combinant avec l'oxigène, ont plus de tendance à former des acides qu'à produire des bases salifiables. Ce sont le *sélénium*, l'*arsenic*, le *chrôme*, le *molybdène*, le *tungstène*, l'*antimoine*, le *tellure*, le *tantale*, et le *titane*.

La seconde classe comprend les *métaux électropositifs*, qui jouent de préférence le rôle d'élément électropositif dans les combinaisons salines. Ce sont l'*or*, le *platine*, l'*osmium*, l'*iridium*, le *rhodium*, le *palladium*, l'*argent*, le *mercure*, l'*urane*, le *cuivre*, le *bismuth*, l'*étain*, le *plomb*, le *cadmium*, le *zinc*, le *nickel*, le *cobalt*, le *fer*, le *manganèse* et le *cérium*.

Les métaux compris dans ces deux subdivisions ont tous une pesanteur spécifique quatre fois au moins supérieure à celle de l'eau. Très-peu d'entre eux s'oxident, aux dépens de l'air ou de l'eau, à la température ordinaire de l'atmosphère. Leurs oxides sont réductibles par la poudre de charbon, avec le secours d'une température suffisamment élevée. Le potassium les réduit à une très-douce chaleur.

Combinaisons des métaux avec l'oxigène.

J'ai déjà dit précédemment que les corps combustibles se combinent avec l'oxigène dans des proportions différentes, et j'ai profité de cette occasion pour déterminer ce qu'on doit entendre par degrés différens d'oxidation et d'acidification. Les métaux s'éloignent beaucoup les uns des autres, sous le rapport de leur affinité pour l'oxigène ; ils en absorbent des quantités très-différentes, et exigent, pour se combiner avec lui, des températures qui ne sont pas les mêmes. Quelques-uns s'oxident de suite à l'air libre, même par un froid rigoureux : tels sont, par exemple, le potassium et le manganèse; d'autres le font avant de commencer à rougir, comme le plomb, le zinc et l'étain; d'autres encore, tels que l'or, l'argent et le platine, ne peuvent point s'oxider aux dépens de l'air. Mais tous, à un très-petit nombre d'ex-

ceptions près, sont oxidables, par la voie humide, au moyen de l'acide nitrique et de l'eau régale. Quelques-uns s'oxident aux dépens de l'eau, lorsqu'on verse un acide dessus : tels sont le zinc et le fer. Le rhodium et l'iridium ne sont point oxidables par la voie humide, mais ils s'oxident très-facilement, lorsqu'on les chauffe avec de l'hydrate potassique ou avec du nitre. Le chrôme, le tantale, le titane et le zirconium, dont aucun n'est oxidable par l'eau régale, se dissolvent, par la voie humide, dans l'acide hydrofluorique, soit seul, soit avec l'intermède de l'acide nitrique. Par la voie sèche, ils s'oxident, lorsqu'on les fait fondre avec du nitre ou de la potasse caustique.

Les oxides de quelques métaux sont décomposés par la chaleur rouge; l'oxigène s'échappe sous forme de gaz, et le métal reste pur. On appelle les métaux qui sont dans ce cas *métaux nobles*, parce qu'ils n'éprouvent aucune perte quand on les travaille au feu. De ce nombre sont l'or, le platine, l'argent et l'iridium. D'autres s'oxident à une certaine température, et dégagent de l'oxigène à une température plus élevée, comme le palladium, le rhodium, le mercure, le nickel et le plomb. On dit que les métaux nobles peuvent être oxidés par de fortes décharges électriques. Van Marum a fait des expériences à ce sujet avec la machine électrique de Teyler. Il a trouvé que des fils déliés de platine, d'or, d'argent et de plusieurs autres métaux, étaient réduits en poussière et volatilisés par des commotions électriques très-violentes. La fine poussière que l'air laissa déposer ensuite, fut considérée comme un oxide. Quoiqu'on ne puisse pas nier que la poussière métallique n'ait pu, pendant le refroidissement, acquérir une température favorable à l'oxidation, et se convertir, dans cet état de division extrême, en oxide, cependant les mêmes phénomènes ont lieu lorsque le métal, réduit en poussière par l'électricité, est entouré de gaz hydrogène. Au reste, l'or et le platine ont si peu d'affinité pour l'oxigène, qu'ils ne s'oxident même pas au pôle positif de la pile électrique,

Digitized by Google

et qu'ils ne se dissolvent dans la liqueur qu'autant qu'ils sont entourés d'un liquide contenant de l'acide hydrochlorique.

Un métal combiné avec de l'oxigène a perdu son éclat métallique. Il est converti en un corps terreux, blanc, ou parfois coloré. Dans cet état, il ressemble à une terre; aussi les anciens chimistes lui donnaient-ils le nom de *chaux métallique*, par une sorte de pressentiment de l'identité de composition entre les terres et les oxides métalliques.

Il est quelques métaux auxquels nous ne connaissons qu'un seul degré d'oxidation. Mais la plupart en ont deux, et quelques-uns en ont davantage. Quelquefois tous les degrés d'oxidation sont susceptibles de se combiner avec les acides, et de former des sels. C'est ce qui arrive, par exemple, au fer et à l'étain. Souvent il n'y a que le plus bas degré de tous qui possède cette propriété, et les autres peuvent se combiner avec les bases salifiables : le chrôme et l'antimoine sont dans ce cas. Enfin, il en est, dont tous les degrés d'oxidation du métal ont les caractères des acides : l'arsenic en fournit un exemple.

Les oxides métalliques se combinent ensemble. Les combinaisons des oxides électropositifs, ou des oxibases, avec les oxides électronégatifs, ou les oxacides, constituent des *oxisels*, dont je donnerai la description détaillée en traitant de tous les sels. Mais des oxides qui sont manifestement électropositifs tous deux, peuvent aussi se combiner, comme, par exemple, l'oxide plombique avec la chaux, l'oxide cuivrique avec la potasse, par la fusion, etc. Nous ne rangeons pas ces composés-là au nombre des sels proprement dits, quoique leur existence repose sur la même opposition, plus faible seulement. Je décrirai ceux que l'on connaît, à l'occasion de celui de leurs élémens, dont j'aurai occasion de parler en dernier lieu.

L'eau se combine aussi avec les oxides métalliques. Ces combinaisons portent le nom d'*hydrates*. Comme c'est le

plus ordinairement à l'état hydraté que l'on manie plusieurs des plus fortes oxibases, je ne décrirai point les hydrates parmi les sels, mais à la suite des bases elles-mêmes. L'eau est retenue avec une telle force par les bases salifiables les plus fortes, qu'elle ne se sépare même point au feu. D'autres la laissent échapper à une chaleur médiocre, et quelques-unes la perdent même quand on les fait bouillir dans l'eau. Plusieurs ne se combinent point avec l'eau. Les hydrates s'unissent bien plus facilement avec d'autres corps que les bases salifiables anhydres. Ordinairement l'eau se combine avec les oxides dans une proportion telle, que tous les deux contiennent une égale quantité d'oxigène; cependant on rencontre aussi, quoique plus rarement, d'autres proportions.

Lorsqu'on dépouille un oxide métallique de son oxigène, et qu'on le ramène à l'état métallique, on dit qu'on le *réduit*, et l'opération elle-même porte le nom de *réduction*. On peut exécuter cette opération de plusieurs manières différentes. Les métaux nobles se réduisent quand on chauffe leurs oxides jusqu'au rouge; l'oxigène s'échappe alors sous forme de gaz. Au contraire, les oxides des métaux non nobles ont besoin qu'on ajoute un corps, dont l'affinité pour l'oxigène soit supérieure à la leur. Voilà pourquoi on les mêle avec de la poudre de charbon, et on expose le mélange à la chaleur nécessaire pour fondre le métal; le charbon s'empare de l'oxigène de l'oxide, et produit de l'oxide carbonique, qui s'échappe sous forme gazeuse. On opère ordinairement cette réduction dans des creusets de Hesse renversés l'un sur l'autre, et lutés ensemble au moyen d'un mélange d'argile réfractaire calcinée et non calcinée. Quelquefois on pose dans le creuset un charbon qui le remplit, et dans lequel on a ménagé un trou pour la masse qu'on veut réduire, et après l'introduction de laquelle on ferme ce trou avec un bouchon de charbon. Dans d'autres circonstances, on garnit l'intérieur du creuset d'une couche épaisse d'un mélange d'argile, de sable et de poudre de charbon : c'est ce qu'on appelle

la brasque d'un creuset. Une chose importante, dans ce cas, c'est d'ajouter un flux, dont on couvre l'oxide et la poudre de charbon dans le creuset. On se sert pour flux d'un verre pur, exempt de métal, et seul ou mêlé avec du spath-fluor. Le borax peut également être employé. Cette masse entre ordinairement en fusion avant que la réduction ait commencé, de manière que les molécules métalliques sont entourées et couvertes par elle au moment de leur réduction. Le mouvement, que les gaz qui se dégagent pendant l'opération impriment au flux, fait que ces molécules se rencontrent, et qu'elles se réunissent en un grain plus gros, que le verre liquide garantit de l'action de l'air qui s'introduit par les pores du creuset. Sans un pareil flux on trouverait les grains métalliques épars, et souvent ternis à la surface. Quand on retire le creuset du feu, on est dans l'usage de lui imprimer un ou deux petits chocs, afin que les grains métalliques qui pourraient être épars dans le flux, se rassemblent. Quelques métaux exigent une très-forte chaleur pour être réduits et fondus, et la plupart se réduisent long-temps avant d'entrer en fusion. Le culot métallique qu'on obtient, était appelé *régule* par les anciens chimistes; de là l'expression régulin, qui veut dire métallique. Il est rare que quand on procède à ces réductions avec la poudre de charbon, le métal soit pur; fréquemment il contient du charbon, du silicium, ou même du bore, si l'on s'est servi de borax. Quand on veut l'avoir aussi pur que possible, il faut ne mettre que la quantité de charbon strictement nécessaire pour le réduire, ou même un peu moins. Si l'on connaît la proportion d'oxigène que contient l'oxide, elle sert à déterminer celle de charbon qu'on doit employer. 100 parties d'oxigène en exigent 75,33 de charbon pour produire du gaz oxide carbonique. Cependant on ne doit jamais perdre de vue, à cet égard, qu'il se forme une certaine quantité d'acide carbonique au premier moment de l'action de la chaleur, et que les métaux qui ont peu d'affinité pour l'oxigène donnent beau-

coup de cet acide ; en sorte qu'ils ont besoin d'une moins grande quantité de charbon pour se réduire. La réduction s'opère communément dans un fourneau destiné à cet usage, qu'on appelle forge, et où la chaleur est accrue par l'action d'un soufflet. Le charbon de bois donne moins de chaleur que celui de terre, et la plus forte chaleur est celle qu'on produit avec de la houille calcinée (cook), dans une forge où le tuyau du soufflet se partage en quatre petits tubes, dont un pénètre de chaque côté du fourneau. Elle exige des creusets d'une argile très-réfractaire; car ordinairement les creusets de Hesse ne tardent pas à fondre.

On peut aussi, dans l'opération de la réduction, remplacer le charbon par un métal dont l'affinité pour l'oxigène soit supérieure à celle du métal qu'on se propose de réduire; mais alors le métal réduit contient toujours une certaine quantité de celui qu'on emploie pour opérer la réduction. Le métal qu'il convient le mieux de faire servir à ce genre de réduction, est le potassium, qu'on enlève ensuite au moyen de l'eau, laquelle l'oxide et le dissout, laissant le métal réduit sous la forme d'une masse poreuse, ou même à l'état pulvérulent.

Il arrive quelquefois qu'un métal qui, à de basses températures, a moins d'affinité pour l'oxigène que n'en possède un autre, surpasse, au contraire, celui-ci dans son affinité, à une température plus élevée. Ce cas a lieu quand le second métal est volatil à une haute température. Ainsi, l'oxide ferreux est réduit par le potassium à une très-faible chaleur, tandis que la potasse est réduite par le fer à la chaleur nécessaire pour liquéfier la fonte, circonstance dans laquelle le potassium mis à nu se volatilise et se sublime.

On se sert souvent du gaz hydrogène pour la réduction des oxides métalliques. Cette sorte de réduction se fait très-facilement en chauffant l'oxide fortement dans un tube de porcelaine, pendant qu'on fait arriver du gaz hydrogène dans celui-ci, après l'avoir fait passer à travers

un tube plein de petits morceaux de chlorure calcique fondu. On ferme l'extrémité opposée du tube de porcelaine avec un bouchon de liége garni d'un tube de verre étroit, qui donne issue au gaz. Tant qu'il se dépose de l'humidité dans ce tube, l'oxide n'est point encore réduit; mais aussitôt qu'il devient sec dans l'intérieur, on enlève le feu, et on fait passer du gaz hydrogène dans le tube jusqu'à ce que tout soit devenu froid. Cependant il est rare que l'on obtienne de cette manière une chaleur suffisante pour fondre le métal. Tous les métaux dont l'affinité pour l'oxigène est moindre que celle du fer, sont réduits par l'hydrogène; l'oxide ferrique l'est lui-même; mais les oxides de zinc, de cérium, de titane, de manganèse, de tantale et de chrôme ne le sont point.

La plupart des métaux réductibles par l'hydrogène, sont susceptibles aussi d'être mis à nu par la distillation sèche de leur oxalate, opération qui donne du gaz acide carbonique, avec ou sans vapeurs aqueuses, et qui laisse pour résidu le métal sous forme de poudre.

Les oxides métalliques peuvent aussi être réduits de différentes manières sans le concours du feu. Ainsi, lorsqu'on plonge dans la dissolution d'un sel métallique un autre métal, ayant plus d'affinité pour l'oxigène que celui qui est dissous, celui-ci se précipite à l'état métallique. Un léger excès d'acide accélère singulièrement cette opération. Cependant les métaux qui ont plus d'affinité pour l'oxigène que n'en a l'hydrogène, ne peuvent être réduits de cette manière, que par l'addition d'une certaine quantité de potassium ou de sodium. Nous nous servons ordinairement du fer ou du zinc pour opérer les réductions, parce que ce sont, parmi les métaux communs, ceux qui ont le plus d'affinité pour l'oxigène et pour les acides. Mais les métaux, en général, peuvent se réduire réciproquement, comme le montre la série suivante, dans laquelle chacun est réductible par celui qui vient après : or, argent, mercure, bismuth, cuivre, étain, zinc.

La plupart des métaux nobles sont réduits par les

sels ferreux et stanneux; ces derniers se convertissent en sels ferriques ou stanniques, aux dépens de l'oxigène et de l'acide du métal noble, qui se précipite ainsi à l'état de poudre métallique. Les sels ferreux ont sur les sels stanneux l'avantage, que l'oxide ferrique produit, reste dissous dans l'acide, avec lequel le métal réduit se trouvait combiné; de sorte que le précipité est du métal pur, tandis que l'oxide stannique, qui est peu soluble dans les acides, se précipite souvent avec le métal réduit. Il arrive fréquemment que des métaux difficiles à réduire de leurs dissolutions dans les acides, sont, au contraire, très-faciles à retirer de leurs dissolutions dans les alcalis : c'est ce qui arrive, par exemple, au tungstène et à l'étain. Mais, pour cela, il faut que le métal précipitant puisse à l'état d'oxide se dissoudre dans l'alcali.

Lorsqu'un métal se précipite sur un autre, le premier s'étend, à la surface du dernier, sous forme d'une couche mince, et au même instant commence, entre les deux métaux, une action électrique dans laquelle celui qui réduit est toujours à l'état positif, et celui qui se trouve réduit, à l'état négatif. Ce dernier continue dès-lors à s'accumuler de plus en plus sur l'autre, soit en flocons peu serrés, soit en groupes dendritiques de cristaux, tandis que le second métal se dissout sur d'autres points. Ce phénomène a soulevé naguère la question de savoir si les affinités chimiques et l'électricité ne seraient point identiques, d'autant plus qu'en examinant les choses de plus près, il a été reconnu que les affinités chimiques n'entrent jamais en jeu sans que l'équilibre de l'électricité soit troublé. J'ai déjà dit que la décharge de la pile électrique exerce une action de réduction sur les corps dissous dans l'eau à travers laquelle elle s'opère; or, nous profitons souvent de cette force pour réduire des métaux. Nous ne connaissons point encore d'affinité dont l'électricité ne triomphe, quoique les degrés élevés d'affinité exigent une action plus énergique de la part de cette dernière. Plus un corps a d'affinité pour l'oxigène, et plus il faut que sa dissolution soit con-

centrée, sans quoi la force de la décharge électrique se perd par la décomposition de l'eau. Ainsi, par exemple, la potasse humectée est décomposée par l'électricité, tandis que sa dissolution étendue ne l'est point. L'alumine, l'acide silicique, l'oxide cérique et plusieurs autres ne peuvent point être réduits par la pile électrique, parce qu'ils sont absolument insolubles dans l'eau; et lorsqu'ils sont dissous dans des acides ou dans un alcali, la pile exerce son action sur le dissolvant et sur la combinaison saline. Moins un corps est soluble dans l'eau, comme sont, par exemple, les terres alcalines, et plus la décharge électrique doit avoir d'intensité; c'est-à-dire plus le nombre des paires composant la pile doit être considérable, parce qu'elle n'agit sur le corps dissous, que par un excès de ce qui est employé à la décomposition de l'eau. La plupart des métaux proprement dits sont réduits très-facilement, même par des piles électriques faibles, et le métal réduit prend la forme de cristaux, qui sont d'autant plus réguliers, que la réduction se fait avec plus de lenteur.

Enfin, plusieurs métaux nobles sont réduits aussi par la lumière solaire. Dans un flacon de verre qui contient une dissolution neutre d'or, et qui est exposé aux rayons du soleil, la surface et le côté tourné vers la lumière, se couvrent intérieurement d'une pellicule d'or, dont l'épaisseur augmente peu à peu. J'ai déjà parlé de cette propriété qu'a la lumière, et émis la conjecture qu'elle dépend peut-être d'une action électrique, attendu que l'électricité et la lumière se montrent partout ensemble.

Lorsque les métaux s'oxident, ils se combinent plus ou moins intimement avec l'oxigène, ce qui occasionne une élévation plus ou moins considérable de la température. Moins l'affinité d'un corps pour l'oxigène est grande, moins il se dégage de calorique pendant sa combinaison avec cette substance; de sorte que quand un autre corps lui enlève l'oxigène, par l'effet d'une affinité plus puissante, il trouve encore une certaine quantité de calorique à en dégager. Le nitrogène est peut-être le corps

qui a le moins d'affinité pour l'oxigène, qu'il absorbe avec presque tout son calorique; aussi tous les corps qui brûlent aux dépens du nitre fondant donnent-ils avec lui autant de chaleur qu'ils en produiraient dans le gaz oxigène. Au contraire, le potassium est le corps qui a le plus d'affinité pour l'oxigène; de manière qu'il s'oxide aux dépens de la plupart des corps oxidés, en donnant lieu à un dégagement de chaleur, qui produit quelquefois les phénomènes de la combustion la plus vive. La quantité d'oxigène qui fait passer un métal de son premier à son second degré d'oxidation, n'a ordinairement pas perdu autant de calorique que celle qui était contenue dans le premier degré d'oxidation. De là vient que le potassium se convertit en potasse, avec dégagement de lumière, aux dépens, par exemple, des oxides ferrique et manganique ; tandis qu'au contraire, il réduit les oxides ferreux et manganeux sans rougir.

La différence d'affinité avec laquelle les métaux retiennent les diverses proportions d'oxigène qui constituent leurs différens degrés d'oxidation, n'a pas encore été étudiée d'une manière spéciale. Tout ce que l'expérience nous apprend, c'est que l'affinité la plus énergique entre les élémens n'agit, ni au maximum, ni au minimum d'oxidation. Les sousoxides se convertissent pour la plupart, à la moindre occasion, en métal et en oxide d'un degré supérieur. Les suroxides et quelques oxides se réduisent également avec beaucoup de facilité en oxigène et en oxide d'un degré inférieur. C'est donc à peu près dans le milieu que l'affinité déploie le plus d'énergie.

Comme l'oxidation des métaux fut, à proprement parler, le premier phénomène qui donna naissance à la nouvelle théorie de la combustion, je vais tracer ici un court aperçu des principaux changemens que cette théorie a subis. Dès l'année 1630, Jean Rey, médecin du Périgord, observa que le plomb et l'étain augmentent de poids quand on les calcine, et attribua cette

Digitized by

augmentation à de l'air qu'ils absorbent (1). L'Anglais Robert Hooke donna ensuite, en 1665, dans un livre intitulé *Micrographia*, l'explication suivante de la combustion : « L'air dans lequel nous vivons est le dissolvant de tous les corps combustibles. Cette dissolution (la combustion) n'a lieu qu'après que les corps sont échauffés, et l'effet de la dissolution détermine l'élévation de température que nous appelons feu. La dissolution du corps combustible est le résultat d'une substance inhérente, qui se trouve mêlée à l'air. Cette substance ressemble à celle qui est fixée dans le salpêtre, mais elle n'est pas la même. Une partie du corps combustible se convertit en air et se volatilise; mais une autre portion se combine avec l'air, et forme un coagulum, ou un précipité dont quelques parties sont si légères que l'air les entraîne, tandis que d'autres sont plus grossières et restent. » On voit que Hooke a parlé de la combustion des matériaux ordinaires de chauffage, et qu'il s'en était formé une idée plus exacte que ne l'ont fait beaucoup d'écrivains après lui. Son compatriote et contemporain, Jean Mayow, écrivit, en 1674 (2), sur l'augmentation du poids de l'antimoine et du plomb pendant la calcination. Mayow attribuait aussi ce phénomène à la combinaison, avec les métaux, d'un principe constituant de l'air, auquel il donnait le nom d'*esprit nitro-aérien*, et qu'il croyait se comporter de la même manière avec les autres métaux. Ses idées étaient du reste confuses et mystiques. Robert Boyle chercha dans le même temps à prouver que l'augmentation de poids provient de la fixation du feu, qui s'est combiné avec le corps brûlé (3). Vers 1700, Becher, chimiste

(1) Essai sur la recherche de la cause par laquelle l'estain et le plomb augmentent de poids quand on les calcine. Bazas, 1630.

(2) Tractatus quinque medico-physici. Oxford, 1669 et 1674.

(3) Boyle's works, vol. III, p. 40.

Digitized by Google

allemand, commença à dériver le phénomène de la combustion d'une terre volatile ou d'un soufre, qui se dissipait, et qu'il appelait *terra secunda*, *inflammabilis*, *pinguis*, *sulphurea*, admettant qu'elle existe dans tous les corps combustibles (1). Son disciple, George-Ernest Stahl, donna plus d'extension encore à cette idée, et imposa à la *substance* de Becher le nom de *phlogistique* (*combustible*). Négligeant l'augmentation de poids des corps brûlés, qui avait été le principal objet des recherches des physiciens anglais, il déclara tous les corps composés de phlogistique et d'un radical incombustible particulier. Ainsi, par exemple, le soufre était composé, suivant lui, de phlogistique et d'acide sulfurique, et le fer, de phlogistique et d'oxide ferrique. Le phénomène du feu tient, dans cette théorie, au dégagement du phlogistique, qui laisse le radical incombustible. La réduction d'un oxide métallique par un autre métal ou par un corps combustible, résulte de ce que le phlogistique passe du corps qui opère la réduction à celui qui est réduit. De là les termes de *phlogistiqué* et *déphlogistiqué*, dont se servaient les anciens chimistes, et dont le premier signifiait réduire, le second oxider. Du reste, Stahl considérait le phlogistique comme une terre, et lui supposait de la pesanteur (2).

L'hypothèse du phlogistique permettait d'expliquer les phénomènes de la combustion avec quelque vraisemblance. Stahl fut ainsi le créateur d'une théorie chimique qui s'est maintenue pendant plus d'un demi-siècle, et qui, au moment de sa chute, trouva des défenseurs ardens parmi les premiers chimistes du temps. Cependant on lui fit subir quelques restrictions, et l'on finit même par considérer le phlogistique comme la matière fondamentale du feu. Un ancien chimiste de la

(1) Becher, physica subterranea. Lips. 1703.

(2) Stahl, Chimia rationalis, ou Introduction fondamentale à la Chimie. Léipzick, 1720.

Digitized by Google

Suède, Wallerius, soutint cette doctrine (1). Macquer croyait le phlogistique identique avec la matière de la lumière, parce que l'acide nitrique, l'oxide aurique et l'oxide argentique sont réduits par la lumière du soleil (2). La théorie de Stahl subit encore beaucoup d'autres modifications, dans le nombre desquelles il s'en trouve même d'absurdes, et qui ne méritent point d'être rapportées. Tandis qu'elle se répandait dans toute l'Europe, et qu'elle imprimait une direction scientifique à la chimie, un chimiste écossais, Joseph Black, était conduit à des vues nouvelles par des recherches pleines de sagacité, sur la chaleur. Il avait déjà découvert l'acide carbonique, au commencement de l'année 1750, et fait connaître la différence qui existe entre les alcalis caustiques et les alcalis doux, noms sous lesquels on désignait alors les carbonates. Ses expériences l'avaient également conduit à rechercher la cause des différentes formes d'agrégation des corps. C'est à cette occasion qu'il développa la théorie de la chaleur libre et combinée, que j'ai déjà rapportée, et qui est presque entièrement son ouvrage. Dès l'an 1763, il lut son travail remarquable devant une compagnie de savans, et sa théorie fut depuis lors confirmée et développée chaque année par les travaux qu'il exécuta de concert avec Watt. Les expériences de Black avaient fait voir comment un gaz qui se condense dégage de la chaleur; de sorte qu'il avait mis au jour une des vérités qui étaient nécessaires pour expliquer la combustion. Son caractère calme et modeste le retint dans une sphère bornée. Ses découvertes ne se répandirent que fort tard, parce qu'il se contenta de les exposer, pour la plupart, dans ses cours et dans ses entretiens avec les savans qui le visitaient. Les copies des cahiers de ses élèves se vendaient fort

(1) De materiali differentiâ luminis et ignis : in Disp. acad. fasc. I. n. VIII. Holmiæ et Lipsiæ, 1780.

(2) Dictionnaire de chimie, par Macquer.

cher dans divers pays; ce qui porta un grand nombre de savans, d'ailleurs recommandables par leur mérite, à s'attribuer des découvertes dont ils puisaient le germe dans ces manuscrits, ce qui leur réussissait pendant quelque temps (1). De son côté, l'Anglais Crawford avait fait une multitude d'expériences fort intéressantes sur la différence, qui existe entre les corps à l'égard de la chaleur spécifique, et il croyait être parvenu, à constater par ses essais, que la combustion consiste en une combinaison du phlogistique avec l'air, ce qui devait diminuer la chaleur propre de ce dernier. La combustion devait aussi, suivant lui, mettre plus ou moins de chaleur en liberté, suivant que le corps qui brûlait avait plus ou moins de phlogistique à communiquer (2). Déjà, en 1774, Bayen, chimiste français, avait remarqué que la théorie de Stahl ne pouvait point s'appliquer au mercure, dont la chaux se réduit sans addition de phlogistique, et que la conversion de ce métal en chaux ne tenait point à une perte de phlogistique, mais à la combinaison du mercure avec l'air, dont le poids, ajouté au sien, était la cause de l'augmentation de pesanteur qu'il subissait pendant la calcination (3). Les expériences de Bayen dirigèrent sur cet objet l'attention de Lavoisier, qui, la même année, fit ses premières recherches ayant pour but de prouver l'absorption de l'air pendant la calcination. Lavoisier fit fondre de l'étain dans un grand matras de verre, fermé hermétiquement, et dont le poids avait été déterminé d'avance, ainsi que celui du métal; lorsqu'au bout de trois heures l'étain se fut recouvert d'une couche épaisse de cendre métallique, il laissa refroidir l'appareil et le pesa: son poids était le

(1) Cours sur les élémens de chimie du Dr. Josephe Black, publié par le Dr. Jean Robison.

(2) Adair Crawfords Experiments and observations on animal heat. London, 1788.

(3) Journal de physique, 1774, p. 288-294.

même qu'auparavant; mais lorsqu'on le déboucha, l'air s'y précipita, et le matras devint plus lourd de dix grains qu'il ne l'était auparavant. A peu près vers la même époque, Priestley, en Angleterre, et Scheele en Suède, avaient découvert l'oxigène. Scheele démontra la composition de l'air par une série d'excellentes recherches, et fit voir la différence, qui existe entre les gaz nitrogène, oxigène et acide carbonique. Il appela le premier *air méphitique*, le second *air vital*, et le troisième *acide aérien*. En 1777, il publia, à Léipzick, en langue allemande, son excellent traité du feu et de l'air, dans lequel toutes ses expériences étaient décrites. Il s'y hasarda aussi à donner une théorie de la combustion. Il avait reconnu, par des expériences, que du phosphore qui brûle dans du gaz oxigène, absorbe complètement ce gaz; de manière que le vaisseau dans lequel s'opère la combustion devient vide, et que quand on l'ouvre sous l'eau, il se remplit de ce liquide. Le gaz ayant ainsi disparu, Scheele crut qu'il s'était combiné avec du phlogistique, et dissipé sous la forme de lumière et de chaleur; de sorte qu'il admettait que le phénomène du feu tenait à une combinaison de phlogistique avec du gaz oxigène, lequel donnait de la lumière ou seulement de la chaleur, suivant que la quantité de phlogistique était plus ou moins considérable. Mais, dans toutes ses expériences, Scheele avait négligé de peser les corps brûlés, sans quoi il aurait certainement trouvé la théorie de l'oxidation. La même année, Lavoisier prouva, que la combustion consiste en une absorption de gaz oxigène, et que l'augmentation qu'on observe dans le poids du corps, qui a subi la combustion, correspond au poids de l'oxigène qui a été absorbé (1). L'année suivante, il démontra que l'oxigène entre dans la composition de tous les acides; ce qui le détermina à lui donner le nom sous lequel on le désigne encore aujourd'hui. D'après cela

(1) Mémoires de l'Académie des sciences, 1777, p. 592.

Digitized by Google

il remplaça la dénomination d'air vital par celle de gaz oxigène. Le vaste génie de Lavoisier imprima une direction tout-à-fait nouvelle à la chimie. En 1789, parut son traité élémentaire, où la nouvelle théorie se trouvait exposée dans tout son excellent ensemble. L'incertitude où l'on était par rapport à l'origine de la lumière dans la combustion, fut une des circonstances qui firent que la théorie de l'oxidation rencontra long-temps des adversaires. Quelques-uns proposèrent une sorte de terme moyen, et, tout en admettant cette théorie, considérèrent la lumière comme un élément des corps combustibles, qui, dans la combustion, se combine avec le calorique du gaz oxigène, et s'échappe sous la forme de feu. D'autres, qui ne voulaient point admettre l'oxidation, soutinrent que le phlogistique a une pesanteur négative, c'est-à-dire qu'il tend à s'éloigner du centre de la terre; de sorte qu'il rend plus légers les corps avec lesquels il se combine, et que, quand il se sépare d'eux, il les laisse avec leur pesanteur primitive. Je dirai plus loin comment on explique ces phénomènes, d'après les principes de la doctrine électrochimique.

Combinaisons des métaux avec le soufre.

Les métaux se combinent facilement avec le soufre. L'acte par lequel cette combinaison s'opère, ressemble beaucoup à celui de l'oxidation. Les combinaisons du soufre avec les métaux électropositifs sont appelées *sulfures* ou *sulfobases;* celles, au contraire, avec les métaux électronégatifs prennent le nom de *sulfides*, comme je l'ai déjà dit en parlant du soufre, soit quand leur composition est proportionnelle à celle d'un oxacide du métal, soit quand elles peuvent s'unir avec des sulfobases. Un sulfure métallique, de même qu'un oxide métallique, a perdu les propriétés caractéristiques du métal qui en fait la base; mais il se distingue d'un oxide métallique en ce qu'il est conducteur de l'électricité.

On peut partager les sulfures métalliques, d'après leurs caractères extérieurs, en deux genres. Les uns

sont opaques, et ont un éclat qui ne permet pas de méconnaître un seul instant leur nature métallique. Tels sont ceux de fer et de plomb; les autres, au contraire, ne jouissent pas du brillant métallique, et sont ordinairement plus ou moins translucides, comme ceux du zinc et du mercure. Il arrive quelquefois qu'un des degrés de sulfuration d'un métal appartient au premier de ces deux genres, un autre au second. C'est ce qui a lieu, par exemple, pour les sulfures d'étain. Des minéralogistes avaient proposé d'appeler *pyrites* la première classe, et *blende* la deuxième, parce que le sulfure de fer naturel qui a un éclat métallique s'appelle ordinairement pyrite, ou pyrite de fer; tandis que le sulfure de zinc, qui est transparent, a reçu le nom de blende. Mais cette division n'est pas généralement admise.

La combinaison des métaux avec le soufre produit le plus souveut un dégagement de lumière. Lorsqu'on mêle un métal pulvérisé avec du soufre, et qu'on chauffe le mélange jusqu'à une certaine température, il devient rouge au moment où la combinaison s'opère. Si, par exemple, on fait tomber un mélange de trois parties de limaille de cuivre et d'une partie de soufre pulvérisé dans un tube de verre soudé à l'une de ses extrémités, ou dans un petit matras de verre, que l'on chauffe au-dessus de la flamme d'une bougie, le soufre commence à fondre, et au bout de quelques minutes la masse entre en incandescence. Si l'on fait chauffer du soufre dans un matras de verre, sur la flamme d'une lampe à esprit de vin, jusqu'à ce que le matras soit plein de vapeurs jaunes de soufre, et qu'ensuite on y introduise quelques feuilles très-minces de cuivre laminé, celles-ci prennent feu et brûlent avec beaucoup d'éclat. Le soufre gazeux est absorbé, et le résultat de la combustion est du sulfure de cuivre. Quelques métaux brûlent de même avec lumière dans le gaz sulfide hydrique, à une haute température; il se forme un sulfure métallique, et il reste du gaz hydrogène pur. Cette expérience réussit surtout avec le potassium. Divers mé-

Digitized by Google

taux qui ont une faible affinité pour le soufre, tels que le platine, le palladium et le rhodium, ne laissent point dégager de lumière tant que le mélange est en contact avec l'air; mais, lorsqu'on le chauffe dans le vide, il devient rouge, suivant Edmond Davy, au moment où la combinaison s'effectue.

La plupart des métaux se combinent directement avec le soufre; mais cette combinaison immédiate ne saurait avoir lieu pour quelques-uns d'entre eux, le zinc et l'or, par exemple. On peut aussi produire presque tous les sulfures, en mêlant le métal oxidé avec une quantité suffisante de soufre, et chauffant le tout dans une cornue; il se forme de l'acide sulfureux, qui s'échappe sous forme de gaz, et le sulfure métallique reste. Lorsqu'on opère sur les alcalis et les terres alcalines, le soufre passe à l'état d'acide sulfurique, et l'on obtient un mélange de sulfure métallique et de sulfate. Quelques métaux, tels que le manganèse, le cobalt et le zinc, donnent des combinaisons en proportions déterminées d'oxide et de sulfure métalliques. On parvient sans peine à combiner avec le soufre les métaux les moins susceptibles de s'unir à lui, en mêlant leurs oxides avec du carbonate potassique ou sodique et du soufre, et faisant chauffer doucement le mélange, dans un creuset de porcelaine, jusqu'à ce que le soufre se soit combiné avec la masse, qui fond sans aucune ébullition : on met alors le couvercle du creuset, et on le fait chauffer graduellement, pendant une demi-heure, jusqu'au rouge incandescent; après quoi on laisse refroidir la masse, et on la traite par l'eau, qui laisse, en général, le sulfure métallique sous la forme d'une poudre cristalline, brillante. Voici ce qui se passe dans cette opération : le radical de l'alcali se convertit en un sulfure très-fusible, sursaturé de soufre, qu'il ne laisse point échapper à la chaleur rouge; lorsqu'on chauffe l'oxide dans ce sulfure métallique, une partie de celui-ci se convertit en sulfate alcalin, aux dépens de l'oxide, tandis que le métal de l'oxide se combine avec une portion

du soufre en excès dans le sulfure métallique alcalin. C'est de cette manière qu'on obtient des sulfures de chrôme, de cérium, d'urane, et de quelques autres métaux, qui ne se combinent point avec le soufre quand on fait chauffer leurs oxides avec cette substance seule. La plupart des sulfures métalliques électronégatifs sont dissous par le sulfure métallique alcalin, et se dissolvent ensuite dans l'eau avec lui; ce qui fait que cette méthode ne convient pas pour les obtenir à l'état d'isolement. Un autre procédé, pour convertir des oxides métalliques en sulfures, consiste à les chauffer dans des vapeurs de sulfide carbonique (*voyez* plus loin la préparation du sulfure de tantale). On peut aussi réduire un sulfate métallique par le moyen du charbon; mais cette méthode ne réussit point avec les sels des bases faibles.

On obtient des sulfures métalliques par la voie humide, en précipitant des dissolutions métalliques par le gaz sulfide hydrique ou par le sulfhydrate potassique, et il est facile de se procurer ainsi des degrés de sulfuration qu'on ne saurait produire par la voie sèche. En effet, comme les métaux se combinent avec l'oxigène dans plusieurs proportions, il y a aussi plusieurs degrés de sulfuration; et les métaux suivent, à cet égard, les mêmes lois, observent ordinairement les mêmes multiples et les mêmes proportions que dans l'oxidation. En général, on peut produire, par la voie humide, autant de degrés de sulfuration d'un métal qu'il a d'oxides, en décomposant ces derniers par le gaz sulfide hydrique : l'hydrogène se combine avec l'oxigène de l'oxide, et produit de l'eau, tandis que le soufre s'unit au métal. Par le moyen des divers degrés de sulfuration du potassium, plusieurs métaux peuvent être obtenus à des degrés de sulfuration plus élevés encore, ainsi que je le montrerai à l'article des sulfures de potassium. Ordinairement chaque métal n'a qu'un seul degré de sulfuration qui supporte la chaleur rouge, dans un appareil distillatoire, sans perdre de soufre; et ce degré répond,

pour les métaux électropositifs, au degré d'oxidation qui constitue la plus forte base. Quand on combine ce sulfure métallique avec de l'oxigène, jusqu'à ce qu'il en soit assez saturé pour que le soufre se trouve converti en acide sulfurique, il résulte de là un sulfate neutre. Lorsque ce sulfure métallique appartient à la classe de ceux qui peuvent décomposer l'eau, et qu'on le traite par de l'acide sulfurique ou de l'acide hydrochlorique étendu, il se dégage du gaz sulfide hydrique, sans qu'il se sépare, ni soufre, ni hydrogène en excès. Les degrés supérieurs de sulfuration ne se comportent pas de même; ou bien il s'en sépare du soufre, ou bien ils ne sont pas attaqués par l'acide. Dans chaque sulfure métallique, le métal est combiné avec une quantité de soufre double de celle d'oxigène, que contient l'oxide correspondant. C'est ce qui permet de calculer la composition du sulfure d'après celle de l'oxide, et réciproquement. Quelquefois le sulfure métallique est susceptible d'être fondu en toutes proportions avec le métal pur; mais ce cas est rare. Ce que j'ai dit des combinaisons des oxides entre eux, s'applique aussi à celles des sulfures les uns avec les autres. Les sulfures s'unissent avec les sulfides, en produisant des sels particuliers, que nous appelons *sulfosels*, et que je décrirai parmi les sels. Mais les sulfobases contractent aussi les unes avec les autres des combinaisons de diverses sortes; il n'y a qu'un petit nombre de ces dernières qui aient été étudiées.

Un sulfure métallique peut se réduire de la même manière, qu'un oxide métallique, lorsqu'on le mêle et qu'on le chauffe ensuite avec un autre métal qui a davantage d'affinité pour le soufre. Plusieurs sulfures métalliques sont réduits par le gaz hydrogène, quand on suit le même procédé que celui dont j'ai parlé en traitant de la réduction des oxides; il se forme du gaz sulfide hydrique, qui se dégage, et le métal reste pur. Cependant cette réduction réussit sur un bien moins grand nombre de sulfures métalliques que d'oxides. D'a-

Digitized by Google

près les recherches de H. Rose, il n'est déjà plus possible de réduire le sulfure cuivreux par le moyen de l'hydrogène, et aucun des métaux qui surpassent le cuivre en affinité, ne cède son soufre à l'hydrogène.

La manière la plus ordinaire d'opérer la réduction d'un sulfure consiste à le convertir d'abord en oxide, et à réduire ensuite celui-ci, procédé qui est bien plus facile; l'opération qui consiste à transformer un sulfure en oxide, a reçu le nom de *grillage*. On pulvérise le sulfure; puis on le chauffe doucement à l'air, en le remuant souvent. On doit bien se garder de le faire fondre, et s'il entrait en fusion, on retirerait la portion fondue, pour la pulvériser de nouveau; la plus grande partie du soufre se dissipe à l'état d'acide sulfureux, et le métal reste oxidé au maximum. On ne devrait pas s'attendre à ce que le métal pût atteindre au plus haut degré d'oxidation en présence du soufre; mais nous verrons plus loin, que c'est là précisément ce qui arrive, lorsque des corps combustibles composés sont exposés au feu. Ordinairement, pendant le grillage, une partie du soufre se convertit en acide, que l'oxide retient, mais que l'on peut chasser ensuite, si l'oxide est une base faible, en augmentant la chaleur.

Berthier a indiqué, pour la réduction des sulfures métalliques, une méthode toute particulière, qui est applicable aussi en grand; elle consiste à faire fondre le sulfure, soit avec un alcali, soit avec une terre alcaline. L'action du soufre sur cette oxibase est telle, qu'il se forme du sulfate alcalin, avec une combinaison double du sulfure métallique et du sulfure de métal alcalin, qui fondent tous deux dans l'alcali mis en excès. Une quantité considérable du métal, qui a abandonné son soufre à ces combinaisons, se trouve réduite. Si l'on grille ensuite les combinaisons sulfurées fondues, le soufre du sulfure métallique s'oxide d'abord, et se transforme en acide sulfurique, qui sature l'alcali excédant et le convertit en sulfate, de sorte que le reste du métal se trouve réduit. Quand il s'agit de métaux

doués d'affinités faibles, on peut se servir de carbonates alcalins; mais pour ceux dont les affinités sont fortes, par exemple pour la réduction du sulfure zincique, il faut employer, ou des alcalis caustiques, ou des carbonates alcalins mêlés avec de la poudre de charbon. Quelquefois on peut extraire toute la quantité de métal contenue dans la masse, en ajoutant un peu de fer à la première fonte. On peut aussi remplacer le grillage par l'addition au sulfure métallique d'une quantité bien proportionnée de nitre; de telle sorte que, par la fusion le soufre seul s'oxide et que le métal soit réduit.

Un sulfure métallique peut quelquefois se combiner avec l'oxide du même métal. Depuis long-temps déjà on connaissait une combinaison de ce genre entre l'oxide et le sulfure d'antimoine. Mais Arfwedson en a découvert récemment plusieurs autres, et il a fait voir que le procédé le plus facile pour obtenir ces composés, consiste à faire rougir des sulfates métalliques dans un tube, à travers lequel passe un courant de gaz hydrogène. Il se dégage de l'eau et de l'acide sulfureux, et, dans la nouvelle combinaison qui reste, le métal se trouve également réparti entre le soufre et l'oxigène. Arfwedson donne le nom d'*oxisulfures* à ces corps; il a découvert que le manganèse, le zinc et le cobalt sont susceptibles d'en produire. La plupart des métaux en fourniraient probablement aussi, quoique la manière de les préparer puisse être très-différente suivant les cas.

Combinaisons des métaux avec les corps halogènes.

Les métaux se combinent avec les corps halogènes, et de là résultent des composés particuliers, dont la plupart sont appelés *sels haloïdes*, et appartiennent à la classe des sels, parmi lesquels je les décrirai. La méthode la plus facile pour les produire, consiste à traiter les oxides des métaux par les hydracides des corps halogènes. On en obtient aussi, quand on décompose les oxisels des métaux par des sels haloïdes alcalins.

Digitized by Google

Combinaisons des métaux avec le phosphore.

Les métaux se combinent aussi avec le phosphore. On donne le nom de *phosphures métalliques* à ces combinaisons; elles sont plus difficiles à opérer que celles qui précèdent. Voici quelles sont les méthodes qu'on emploie pour y parvenir :

1° On fait tomber du phosphore, dans un appareil convenablement disposé, sur un métal rouge ou fondu; une partie de ce phosphore brûle, tandis que l'autre se combine avec le métal.

2° On mêle de l'acide phosphorique vitrifié, ou même du surphosphate calcique, avec le métal réduit en petits morceaux et avec de la poudre de charbon; puis on expose le mélange à une haute température, dans un creuset couvert.

3° On mêle le phosphate du métal qu'on veut unir au phosphore, avec du charbon en poudre, et l'on fait chauffer le tout ensemble.

Dans ces deux derniers cas, on obtient, au fond du creuset, un culot fondu de phosphure métallique.

4° On fait passer du gaz de phosphure d'hydrogène sur un oxide ou un chlorure métallique, chauffé dans un tube. Il se produit un phosphure et de l'eau ou de l'acide hydrochlorique; souvent aussi du phosphore est mis en liberté. D'un autre côté, quand on précipite une dissolution métallique par du gaz phosphure d'hydrogène, on n'obtient que du métal, ou un mélange variable de métal et de phosphure métallique, parce qu'une partie du phosphore s'oxide aux dépens de l'oxide dissout.

Nous ne pouvons pas combiner le phosphore avec les métaux dans les mêmes proportions qui ont lieu pour l'oxigène et le soufre; les métaux l'absorbent en quantités bien moins considérables. Peu de ces combinaisons ont été analysées d'une manière exacte; mais la composition de celles qui nous sont connues est telle, que si on les oxidait, il en résulterait un sousphosphate. De là vient, que quand on réduit un phosphate métallique neutre en phosphure, par le moyen du charbon, il se

volatilise beaucoup de phosphore. C'est aussi sur cette particularité que repose le procédé à l'aide duquel on retire le phosphore du phosphate plombique traité par le charbon en poudre. Quelques métaux s'unissent au phosphore avec dégagement de lumière. Le potassium brûle vivement lorsqu'on le chauffe dans du gaz phosphure d'hydrogène, et le produit de cette combustion est du phosphure de potassium.

Combinaisons des métaux avec le carbone.

Les combinaisons des métaux avec le carbone sont appelées *carbures*. La plupart des métaux qu'on réduit ou qu'on fait fondre avec du charbon, en retiennent une certaine quantité; mais la faible affinité du carbone pour les corps combustibles, fait qu'ils en prennent très-peu. Cette quantité varie souvent pour le même métal. Sa présence a pour effet de diminuer et parfois d'anéantir tout-à-fait la malléabilité du métal. Parmi les carbures métalliques, les combinaisons du fer avec le carbone, qu'on désigne sous les noms de fonte et d'acier, sont les plus remarquables. On a cru pendant long-temps que le carbone ne formait point de combinaisons proportionnelles à la composition des carbonates; mais l'expérience a prouvé qu'il existe réellement des composés de ce genre, quoiqu'on ne puisse pas les produire d'une manière directe. Ainsi, lorsqu'on expose les combinaisons du cyanogène (nitrure de carbone) avec les métaux à une température élevée, dans des vaisseaux distillatoires, du nitrogène se dégage à l'état gazeux, et un carbure métallique reste sous l'aspect d'une poudre noire. En outre, la plupart des sels métalliques qui contiennent un acide végétal donnent, par la distillation sèche, des carbures métalliques, dans lesquels les métaux sont combinés avec le carbone en plusieurs proportions différentes.

Combinaisons des métaux avec l'hydrogène.

Les combinaisons des métaux électropositifs avec l'hydrogène sont appelées *hydrures*. Nous ne connaissons,

Digitized by Google

dans le nombre, que celle du potassium. Les combinaisons avec les métaux électronégatifs sont dénommées d'après le même principe que celles avec le phosphore et le soufre : par exemple, *arséniure d'hydrogène*, *sélénide hydrique*. De ces combinaisons il n'en est encore que trois, qui soient connues d'une manière un peu certaine, l'arséniure d'hydrogène, et les deux combinaisons électronégatives ou les hydracides du sélénium et du tellure.

Combinaisons des métaux entre eux.

Les combinaisons des métaux entre eux sont de deux espèces : *combinaisons en proportions définies*, et *simples mélanges* ou *alliages*.

Les premières paraissent avoir lieu entre la plupart des métaux, quoique nous n'ayons pas toujours trouvé les moyens de séparer la quantité excédante, d'un des métaux, qui a été employée en les produisant. Les métaux qui s'acidifient ont une grande tendance à se combiner en proportions définies avec ceux qui produisent des bases salifiables, et cette tendance est ordinairement en raison directe de la force de l'acide et de la base, qui peuvent être produits par les métaux combinés, quoique cette dernière règle souffre des exceptions. Voilà pourquoi le sélénium, l'arsenic, l'antimoine, le tellure, etc., présentent des combinaisons avec les autres métaux, qui ressemblent aux sulfures et phosphures métalliques, et que nous rencontrons souvent dans la nature, où elles sont même parfois mêlées avec des sulfures métalliques. Ces combinaisons sont appelées séléniures, arséniures, antimoniures, etc., métalliques, en ayant soin toujours d'énoncer d'abord le métal électronégatif. La plupart d'entre elles s'opèrent d'après les mêmes lois et dans les mêmes proportions, que celles qui existent pour l'oxigène et le soufre; de sorte que quand elles s'oxident, elles produisent des séléniates, des arséniates, des antimoniates, etc., neutres. Il n'est pas rare que des métaux électropositifs se combinent ensemble, et que la

combinaison puisse être séparée par la cristallisation. Dans ce cas, on trouve ordinairement que les deux métaux combinés, quand ils viennent à s'oxider, absorbent la même quantité d'oxigène; ou, si la distance qui les sépare dans la série électrique est considérable, que l'un d'eux en prend deux fois autant que l'autre. Toutes ces combinaisons chimiques sont accompagnées d'élévation de température. Du platine réduit en feuilles minces, que l'on fait fondre avec de l'étain, donne une chaleur extraordinaire, supérieure à celle qu'on observe dans la plupart des oxidations. Lorsqu'on mêle tout d'un coup du cuivre et du zinc fondus chacun à part, dans les proportions qui constituent le laiton, ils s'échauffent à tel point, qu'une portion du mélange est projetée. Pour obtenir les combinaisons des métaux en proportions déterminées dans le plus grand état de pureté, nous nous servons, soit de la faculté qu'a le composé de cristalliser, soit, dans certains cas, de la plus grande fusibilité ou volatilité d'un des métaux, qu'on ajoute alors en excès. La nature nous offre quelques-unes de ces combinaisons dans le règne minéral : telles sont, par exemple, celles d'argent et de mercure, d'argent et d'or, de tellure et d'or, de tellure d'argent et de tellure de plomb, etc.

Quand on fait simplement fondre des métaux ensemble, ils se mêlent à peu près comme l'alcool et l'eau, ou comme la cire et le suif, et se solidifient ensemble par le refroidissement. Lorsque ceux qu'on a fait fondre ensemble, reprennent la forme solide à des températures très-différentes, on peut laisser s'écouler le plus fusible après la solidification de celui qui l'est moins. Cette opération est pratiquée quelquefois en grand, pour séparer des métaux mêlés ensemble. On la nomme *liquation*. Quand on fait fondre ensemble des métaux, susceptibles de se combiner en proportions déterminées, il se forme toujours une combinaison de cette nature, avec laquelle le métal, qui a pu être mis en excès, se trouve seulement mêlé ou fondu. De là vient que lorsqu'on fait fondre

Digitized by Google

plusieurs métaux les uns avec les autres, la pesanteur spécifique de l'alliage ne répond point à celle des divers métaux employés, la combinaison chimique qui se forme, étant ordinairement plus dense. Voilà pourquoi il n'est pas possible d'évaluer, d'après la densité d'un alliage métallique, la quantité relative des métaux qui entrent dans sa composition. A cetégard, il faut encore faire observer que les métaux peuvent former plusieurs degrés de combinaison, dont chacun est susceptible de produire une variation particulière dans la pesanteur spécifique. C'est ce qui explique le grand nombre d'anomalies apparentes, qu'on a trouvées dans la pesanteur spécifique des alliages métalliques. *Gellert* et *Kraft* ont fait une longue série de recherches à ce sujet. Ils ont trouvé que les métaux suivans se condensent lorsqu'on les fait fondre ensemble : l'*or* avec l'argent, le plomb, le bismuth et le zinc; l'*argent* avec le cuivre, le plomb, l'étain, le bismuth, le zinc et l'antimoine; le *cuivre* avec l'étain, le zinc et l'antimoine; le *plomb* avec le zinc, le bismuth et l'antimoine; le *mercure* avec l'étain et le plomb; le *bismuth* avec l'antimoine. Au contraire, ils ont remarqué, qu'en faisant fondre ensemble les métaux suivans, le volume était augmenté : l'*or* avec le cuivre, le fer et l'étain ; le *platine* avec le cuivre; le *fer* avec l'antimoine, le bismuth et le zinc; le *cuivre* avec le plomb; l'*étain* avec le zinc, le plomb et l'antimoine; le *zinc* avec l'antimoine; le *mercure* avec le bismuth. Le cuivre et le bismuth fondus ensemble ne changent point de densité. Les alliages métalliques acquièrent ordinairement plus de ténacité, que n'en ont les divers métaux qui les constituent. Ainsi, par exemple, un alliage de douze parties de plomb avec une partie de zinc a une ténacité double de celle du zinc. Ils sont aussi, presque sans exception, plus fusibles; ce qui fait qu'on les emploie pour souder. Les alliages métalliques préparés à cet effet, portent le nom de *soudure*. Ainsi, on soude l'or avec un alliage d'or et d'un peu

d'argent ou de cuivre; l'argent avec un alliage d'argent et de cuivre ou de laiton; le cuivre avec du laiton, etc.

Les alliages métalliques s'oxident plus facilement que les métaux purs, et souvent jusqu'au maximum. Ce phénomène doit être attribué à l'augmentation d'affinité pour l'oxigène, qui résulte de la tendance d'un des oxides, à se combiner avec l'autre. Un alliage d'étain et de plomb, chauffé jusqu'au rouge, s'enflamme et continue à brûler de lui-même, à peu près comme de la mauvaise tourbe. Un amalgame de potassium et de mercure donne, en certaines circonstances, de la potasse et de l'oxide mercurique rouge.

Les méthodes à l'aide desquelles on peut décomposer les alliages métalliques, pour en retirer les métaux, sont nombreuses. Je les ferai connaître à l'occasion de chaque métal, et dans la description générale de l'analyse chimique.

État des métaux dans la nature, manière de les extraire de leurs minerais, et méthode d'éprouver la richesse de ceux-ci.

Les métaux se rencontrent sous la surface de la terre, dans les montagnes, plus rarement dans des terrains sédimenteux, dans le sable des rivières ou dans le sol des lacs. Lorsqu'ils se présentent sous forme métallique et à l'état de pureté, on les appelle *natifs*. Ce cas est rare. Ordinairement ils sont, comme on dit, minéralisés par l'oxigène, le soufre ou l'arsenic. Quelquefois on les trouve à l'état de sels. Les minéraux métallifères sont nommés *minerais*. Ils forment des couches ou filons dans les montagnes, surtout dans les terrains primitifs et de transition, où ils sont séparés de la masse principale de la roche proprement dite, et mêlés avec presque toutes les espèces possibles de minéraux. Le minéral le plus abondant de la mine est appelé la *gangue* (matrix) du minerai. La quantité du minerai n'est pas la même sur tous les points. Lorsque les minerais sont en filons, leur quantité est plus variable encore que quand

ils constituent des couches, et la nature présente sous ce rapport des particularités fort étranges, mais dont l'exposition serait déplacée ici.

Les métaux sont extraits des minerais par différens procédés, dont voici le résumé. Si le minerai n'est pas pur, il faut en séparer la gangue, afin de ne pas augmenter inutilement les difficultés de la fusion du métal. On casse donc le minerai en morceaux, puis on le pulvérise ou bocarde, ce qui s'exécute au moyen de machines particulières. Ensuite, pour séparer les minerais des métaux rares de la gangue, on a recours au lavage à grande eau, c'est-à-dire qu'on enlève avec l'eau les particules de la roche, qui sont plus légères, tandis que celles du minerai, qui sont plus pesantes, restent. Quelques minerais, qui contiennent des sulfures ou des arseniures, dont la pesanteur n'est pas beaucoup plus considérable que celle de la gangue, et qu'on ne pourrait par conséquent soumettre au lavage sans éprouver une grande perte, sont ordinairement mis en fusion à l'aide de minéraux très-fusibles; ce qui fait que la roche se réduit en scories, et se sépare du sulfure métallique fondu, lequel se rassemble au fond du fourneau, sous les scories. Après qu'on a débarrassé autant que possible le minerai de la gangue, on cherche à en séparer le soufre et l'arsenic: pour y parvenir, on le grille pendant long-temps, et sur la fin de l'opération on élève considérablement la chaleur; le soufre et l'arsenic s'échappent en grande partie, sous la forme d'acides sulfureux et arsenieux, et le métal reste à l'état d'oxide. Il faut, pendant le grillage, augmenter la chaleur par degrés, afin que le minerai n'entre point en fusion, et quelques minerais exigent que l'on répète cette opération. Le grillage a lieu, soit dans des fourneaux particuliers, soit en tas que l'on élève, à l'air libre, sur une base de bois à brûler.

Le minerai grillé est réduit dans un fourneau construit exprès pour cet usage. Après l'avoir mêlé avec des substances appelées flux, on l'y dépose par couches avec du charbon. Les flux servent à faciliter la fonte

des portions de gangue encore adhérentes, et à dissoudre l'oxide de fer, que tous les minerais contiennent, quelques-uns en grande quantité. Ils produisent un verre particulier, opaque et très-coulant, qu'on appelle *scorie*. La chaleur est accrue dans ces fourneaux par un fort tirage ou par des soufflets. L'oxide métallique se trouve réduit par le charbon, et il se dégage du gaz oxide carbonique et du gaz acide carbonique, dont le premier brûle avec une grande flamme d'un bleu rougeâtre, à l'orifice du fourneau. Le métal réduit, qui se rassemble au fond du fourneau, sous les scories, est rarement pur; il contient d'autres métaux, même du carbone, que le charbon lui a communiqué au moment de la réduction. La scorie fondue qui couvre sa surface l'empêche de s'oxider dans le fourneau. Celui-ci est disposé de manière qu'on peut laisser écouler et la scorie et le métal, chacun à part, à mesure qu'ils s'accumulent.

Quant à la purification de la masse métallique ainsi obtenue, elle varie pour chaque métal, à l'histoire duquel je dois renvoyer.

Quelques métaux n'ont pas besoin de toutes les opérations qui viennent d'être décrites, et d'autres exigent qu'on leur fasse subir certaines modifications.

L'art de déterminer en petit la quantité de métal qui se trouve dans un minerai, ainsi que les phénomènes qui doivent se présenter quand on le traite en grand, porte le nom de *docimasie*. On le partage en docimasie par la voie sèche, et docimasie par la voie humide. Cette dernière, qui est proprement une sorte d'analyse, sera décrite lorsque je traiterai de l'analyse chimique. Quant à l'autre, elle donne des résultats peu exacts, mais qui suffisent pour le but qu'on se propose. Elle consiste à imiter en petit les opérations qu'on exécute en grand sur le minerai. L'échantillon qu'on prend pour cela doit, autant que possible, être choisi, d'après ses caractères extérieurs, dans un minerai de moyenne qualité, ou se composer de morceaux pris sur différens

Digitized by

points, et que l'on mêle bien ensemble. On le concasse, on le pèse, et on enlève la gangue par le lavage dans un vaisseau approprié. Alors on le fait sécher, et on le pèse de nouveau; la perte qu'il a subie fait connaître la quantité de gangue. Cela fait, on grille le minerai, en le remuant toujours dans un petit têt, opération qu'on exécute ordinairement dans un fourneau à moufle, afin de laisser un libre accès à l'air, sans qu'il puisse tomber ni cendre ni poussière dans la masse. D'abord on couvre le têt, afin qu'il ne se perde rien par la décrépitation à laquelle donne lieu la première action de la chaleur. Ensuite on continue le grillage tant qu'on remarque encore un changement dans le poids du minerai. On note la perte que celui-ci a éprouvée; puis on le mêle avec de la poudre de charbon et un flux, et on l'expose, dans un creuset, à la chaleur nécessaire pour le réduire. La substance dont on se sert de préférence, à titre de flux, est la potasse, chargée de charbon, que l'on obtient en faisant détonner un mélange de deux parties de tartre cru et d'une partie de nitre. C'est ce qu'on appelle *flux noir*, auquel on ajoute communément, dans les essais, un peu de sel marin, pour le rendre plus fusible. L'alcali concourt ici à la réduction principalement en ce qu'une portion du potassium se dégage sous la forme de vapeurs, et réduit les parties de l'oxide qui, sans lui, resteraient dans le même état, faute d'être en contact parfait avec le charbon. Lorsque l'essai a été bien fait, le flux présente une surface unie après le refroidissement, et on ne trouve au fond qu'un seul culot métallique, qu'on pèse, après l'avoir débarrassé des scories. Il est presque inutile de dire que l'on doit employer, dans ces opérations, de bonnes balances bien sensibles. Une règle dont on ne doit jamais s'écarter dans ces sortes d'opérations, c'est de soumettre toujours le même minerai à deux essais successifs: si tous deux donnent le même résultat, ils sont exacts, sans quoi il faut recourir de nouveau à un troisième, pour savoir quel est celui sur lequel on peut compter.

Digitized by Google

Les métaux sont-ils simples? Il reste encore à traiter une question, celle de savoir si les métaux sont simples, ou s'ils sont composés. L'état actuel de nos connaissances ne nous permet pas de résoudre formellement ce problème, et nous ne pouvons que hasarder des conjectures à son égard. Un des corps que je range parmi les métaux, l'ammonium, est manifestement composé de nitrogène et d'hydrogène, et sa métallisation par l'action de l'électricité semble indiquer, que l'idée d'un métal composé n'est point une chose absurde. L'ammonium, comme métal composé, joue, par rapport aux métaux simples, le même rôle que le cyanogène, comme corps halogène composé, à l'égard du chlore, du brome et des autres corps halogènes simples. Ce qui rend la simplicité des autres métaux douteuse, c'est qu'ils paraissent naître, dans la nature organique, de substances dans lesquelles on n'a pu jusqu'à présent en découvrir aucune trace.

Plusieurs physiciens, tels que Schrader, Braconnot, Greiff, ont semé des graines, par exemple, de cresson, dans diverses poudres, dans des fleurs de soufre, de l'acide silicique pur, de l'oxide plombique, de la cendrée de plomb, etc., corps dont nous considérons la composition comme parfaitement connue. On arrosa les graines avec de l'eau distillée. Elles germèrent, et ces plantes continuèrent à végéter; en les coupant de temps en temps, on parvint à s'en procurer une assez grande quantité, que l'on fit sécher et qu'on réduisit en cendres. Un seul gros de ces graines donna assez de végétaux pour que leurs cendres s'élevassent à plusieurs gros. Ces cendres contenaient les mêmes alcalis, terres ou sels qu'on trouve dans celles de la même plante qui croît en plein air, par exemple, de l'acide silicique, de l'alumine, du phosphate et du carbonate calciques, du carbonate magnésique, du sulfate et du carbonate potassiques, de l'oxide ferrique. Comme ces substances n'existaient, ni dans la poudre servant de sol à la plante, ni dans l'eau employée pour l'arroser, et qu'elles ne se trouvent pas non plus, que nous sachions, dans l'air, il ne reste

Digitized by Google

d'autre manière d'expliquer leur présence dans la plante, que d'admettre qu'elles ont été tirées, pendant l'acte de la végétation, des matières dont la plante était entourée, c'est-à-dire de l'air, de l'eau et du corps pulvérulent destiné à la soutenir. Mais comme nous croyons connaître la composition de ces matières, il semble qu'on pourrait être conduit par-là, à conjecturer que les différens corps trouvés dans la cendre, c'est-à-dire la potasse, la chaux, la magnésie, l'alumine, l'oxide ferrique, l'acide silicique, l'acide sulfurique et l'acide phosphorique, sont composés d'élémens communs à tous. Je rappellerai toutefois qu'il ne faut pas considérer cette hypothèse comme une vérité démontrée.

Digitized by Google

I. DIVISION.

MÉTAUX ÉLECTROPOSITIFS, DONT LES OXIDES FORMENT DES ALCALIS ET DES TERRES.

Avant d'examiner les métaux électropositifs chacun en particulier, je vais donner, sur les substances appelées *terres* et *alcalis*, quelques notions générales, qui en rendront l'étude plus facile.

La plupart de ces corps jouissent à un si haut degré des propriétés qui distinguent les bases salifiables, que nous pouvons les considérer comme le prototype de ce que nous entendons, lorsque nous nous servons du mot de *base*. Avant que leur composition fût connues quand on les croyait des corps simples, les chimiste, les partageaient en trois classes, *alcalis*, *terres alcalines*, et *terres proprement dites*. Quelques-uns réunirent les deux premières classes en une seule, sous le nom commun d'*alcalis*. Nous maintiendrons ici la division primitive.

1° *Alcalis*. Il y en a quatre, savoir, la potasse, la soude, la lithine et l'ammoniaque. Cette dernière est appelée aussi *alcali volatil*, par opposition avec les trois autres, qu'on nomme *alcalis fixes*. En outre, l'ammoniaque n'est pas composée de la même manière que les autres alcalis, comme je le dirai plus au long en décrivant cette substance. Mais elle a une analogie si prononcée avec les alcalis, par rapport à toutes ses propriétés, qu'on ne peut pas la ranger dans une autre catégorie qu'eux. Autrefois les alcalis étaient très-souvent désignés sous le nom de *sels lixiviels*, parce que

Digitized by

c'est des cendres végétales qu'on tire la potasse et la soude, et que la dissolution des cendres dans l'eau est communément appelée *lessive*.

2° *Terres alcalines*. Il y en a également quatre : la baryte, la strontiane, la chaux et la magnésie. Elles diffèrent des alcalis par leur peu de solubilité dans l'eau, quand elles sont pures, et par l'insolubilité de leurs carbonates neutres.

3° *Terres proprement dites*. On en compte cinq : l'alumine, la glucine, l'yttria, la zircone et la thorine. Autrefois, on rangeait aussi dans cette classe la silice, que nous avons déjà appris à connaître sous le nom d'acide silicique.

Les alcalis et les terres alcalines se distinguent par différens caractères, que ne possèdent point les autres bases salifiables, et qui annoncent qu'ils occupent, comme bases, le premier rang. Ces caractères sont :

1° Une saveur particulière, appelée lixivielle, et la propriété, plus ou moins prononcée, de dissoudre et de détruire les matières animales, même la peau vivante. Ils n'en jouissent qu'à l'état de pureté, état dans lequel on les désigne par l'épithète de *caustiques*. Cette dénomination est d'un usage très-fréquent, et sert principalement à indiquer que l'alcali ou la terre est libre de toute espèce de combinaison avec des acides. Par opposition, on appelait autrefois alcalis *dulcifiés*, les carbonates, qui ont bien la saveur lixivielle, mais qui ne sont point doués de la causticité. On dit qu'on caustifie un alcali, quand on le prive de l'acide carbonique, sans que celui-ci soit remplacé par un autre acide.

L'ammoniaque a une odeur qui lui est propre. Les alcalis fixes, au contraire, sont inodores à la température ordinaire de l'air. Mais leurs dissolutions concentrées bouillantes, et les vapeurs qui se dégagent quand des terres alcalines caustiques s'échauffent avec de l'eau, ont une odeur faible, mais caractéristique, et qui se ressemble pour tous. L'addition d'une matière organique quelconque rend cette odeur plus forte et la

Digitized by Google

change un peu : c'est alors celle qu'on désigne sous le nom d'odeur de lessive.

2° La propriété de verdir diverses couleurs végétales bleues ou rouges, par exemple, le principe colorant de la violette, du chou rouge, de la rose rouge, etc.; de faire passer différentes couleurs rouges au bleu, comme le tournesol et le fernambouc rougis par les acides; enfin, de brunir certaines couleurs jaunes, telles que le curcuma, la rhubarbe, le bois de Brésil. L'oxide plombique et ses soussels partagent cette propriété avec eux à un faible degré.

Quelques-uns des alcalis, les terres alcalines et l'alumine, combinés avec l'acide silicique, et moins fréquemment avec l'acide carbonique ou l'acide sulfurique, constituent la masse principale de notre globe, autant du moins qu'on en peut juger, d'après ce que nous savons jusqu'à présent sur la constitution de sa croûte solide.

Comme les alcalis et les terres étaient connus longtemps avant la découverte de leurs radicaux métalliques, on a dérivé les noms des nouveaux métaux de ceux que les alcalis ou terres portaient déjà, en y ajoutant la terminaison en *ium*. Quelques chimistes ont pensé que, pour être parfaitement conséquent, il faudrait changer les anciens noms des alcalis et des terres, en les modifiant d'après les dénominations nouvelles imposées à leurs métaux: qu'on devrait dire, par exemple, oxide potassique, au lieu de potasse, et oxide calcique, au lieu de chaux. Mais on peut répondre, qu'adopter un plan pareil annoncerait moins le désir de rester conséquent à un principe, que de faire sensation, à défaut d'autre moyen, en créant des mots nouveaux. Une application rigoureuse des principes de la nomenclature moderne exigerait également qu'on substituât le terme d'oxide hydrique à celui d'eau; mais personne n'a songé à pousser aussi loin l'inutile observation des règles. Outre que les noms des alcalis et des terres sont bien connus, courts, et exempts de toute équivoque, je

Digitized by Google

crois d'autant plus à propos de les conserver, que ces composés forment une classe de corps parfaitement distincts des autres oxides métalliques par leurs propriétés, et que la plupart d'entre eux jouent, soit dans la théorie, soit dans la pratique de la chimie, un plus grand rôle que les métaux et les oxides métalliques des autres sections.

1. *Du potassium.*

Humphry Davy, dont j'ai déjà eu plus d'une fois occasion de signaler les importans services rendus à la chimie, découvrit, vers la fin de l'année 1807, que quand on met de l'hydrate potassique, arrosé d'un peu d'eau, sur une plaque de platine communiquant avec le pôle positif d'une vigoureuse pile électrique d'au moins cent cinquante paires de plaques, ayant quatre à cinq pouces de diamètre, et qu'on conduit un fil de platine du pôle négatif sur la potasse, on voit se former, autour de l'extrémité de ce fil, une multitude de petits globules métalliques, semblables à ceux du mercure, qui parfois s'enflamment et brûlent. Ces petits globules sont le radical métallique de la potasse, ou le *potassium.*

On l'obtient plus facilement et en plus grande quantité, avec des piles électriques ordinaires, en se servant du mercure comme conducteur négatif, et versant dessus une dissolution très-concentrée de potasse caustique, dans laquelle se trouvent encore quelques morceaux de potasse non dissoute. L'affinité chimique du potassium pour le mercure agit alors d'une manière si puissante, que le premier se trouve réduit, même par des piles de vingt paires de plaques, ayant un pouce et demi de diamètre. Le mercure s'épaissit peu à peu, et l'on voit s'y former de petits cristaux métalliques, dont la forme paraît être cubique, et qui sont une combinaison chimique, du mercure et du potassium. Le conducteur

positif doit être en or ou en platine, afin que l'alcali ne le dissolve point.

Cette méthode a l'inconvénient de ne pas procurer le radical de la potasse pur, mais uni avec du mercure, combinaison que nous appelons amalgame, et qui, même lorsqu'elle est solide, ne contient qu'une très-petite quantité de potassium.

On obtient davantage de potassium, sans avoir recours à l'électricité, en faisant fondre de l'hydrate potassique avec du fer, à une forte chaleur de rouge-blanc. Cette méthode a été imaginée par Gay-Lussac et Thénard.

Thénard décrit cette opération de la manière suivante. On prend un canon de fusil, nettoyé intérieurement, et ensuite bien séché. On le fait rougir d'abord en C′ (pl. V, fig. 1), puis en B′, afin de pouvoir le courber comme on le voit dans la figure (1). Alors on le recouvre, depuis B″ jusqu'en C″, d'une couche d'environ neuf lignes d'épaisseur d'un lut, fait avec cinq parties de sable et une de terre réfractaire. On laisse sécher ce lut à l'ombre pendant cinq à six jours, et quand il s'y forme des gerçures, on les répare avec du lut frais. Ce laps de temps écoulé, on l'expose au soleil ou à une douce chaleur, pour en achever la dessiccation. Le canon étant bien luté, on le remplit depuis B′ jusqu'en C′ de tournures de fer ou de fil de fer tourné en spirale, en morceaux longs de trois à six lignes, et on l'assujettit, dans un fourneau à réverbère, avec des fragmens de briques et d'un lut semblable à celui qui le recouvre (fig. 2). On met alors des fragmens d'hydrate potassique depuis B′ jusqu'en A′, et l'on adapte, d'une part, à l'extrémité supérieure A un tube de verre courbé, dont l'ouverture est bouchée par un petit vase plein de mercure M, placé au-des-

(1) On peut aussi faire cette opération à froid, en remplissant le canon de plomb fondu, et quand celui-ci s'est figé, le ployant avec précaution, en le battant avec un morceau de bois; après quoi on fait fondre le plomb, pour le retirer.

Digitized by Google

sous, et, d'autre part, à l'extrémité inférieure C'', un petit récipient de cuivre, *g g' h h'* (fig. 1 et 2), formé de deux pièces, qui entrent à frottement l'une dans l'autre, et qu'on peut aisément désunir. Ce récipient est placé sur un support L. Son ouverture *gg'* tournée vers le canon, est adaptée hermétiquement au tube D', et l'autre *h h'* à un bouchon portant un tube de verre recourbé I. Sous la partie A' B' du canon, à la distance d'un pouce environ, on établit une grille demi-cylindrique en fer E'. Le fourneau doit être disposé de manière que la tuyère d'un soufflet se rende sous la grille (ce qui n'est point indiqué dans la figure, afin de ne pas la rendre confuse), ou qu'il s'en trouve deux aux côtés opposés du fourneau, immédiatement au milieu de la portion lutée du canon. Ces deux tuyères doivent partir d'un soufflet.

L'appareil étant disposé ainsi, on remplit le fourneau d'un mélange de charbon froid et de charbon incandescent. On met du linge mouillé en B', afin d'empêcher que le canon n'y devienne assez chaud pour que l'hydrate s'y fonde. Aussitôt que le canon est bien rouge, on commence à souffler, pour rendre la chaleur aussi forte que possible. On enlève alors le linge placé en B', et on fond l'hydrate contenu en B' B'', en plaçant peu à peu, sur la grille, assez de charbons incandescens pour entourer cette partie du tube. L'hydrate, en fondant, coule en B, et s'y trouve en contact, à une très-haute température, avec le fer, dont une partie se convertit en oxide aux dépens de l'eau qui constitue l'hydrate, et l'autre aux dépens de la potasse; d'où résulte un dégagement simultané de gaz hydrogène et de vapeurs de potassium, qui passent, par l'extrémité inférieure du canon, dans le récipient en cuivre. Le potassium se condense, soit dans l'extrémité C'' du canon, d'où il tombe à l'état liquide dans le récipient, soit dans ce dernier lui-même. Quant à l'hydrogène, il s'échappe par le tube I. Quelquefois il entraîne du potassium non condensé, qui le rend nébuleux, et parfois alors il s'enflamme à l'air. La cause qui fait que le fer réduit le potassium paraît

être qu'il se produit une combinaison de potasse et d'oxide ferreux, pour la formation duquel l'eau de l'hydrate ne peut point fournir une suffisante quantité d'oxigène; de sorte qu'une portion de la potasse elle-même est obligée d'abandonner le sien. Voilà pourquoi on est obligé de se servir, pour cette opération, d'un hydrate qui ait été, peu de temps auparavant, fondu au rouge dans un creuset bien couvert; car il suffit d'une très-petite quantité d'eau, qui aurait pu être chassée par la chaleur rouge, pour empêcher toute production de potassium, et faire qu'on n'obtienne que de l'hydrogène.

Pour reconnaître si l'opération va bien, il faut faire sans cesse attention au dégagement du gaz. Si le gaz est nébuleux, il coule trop d'hydrate fondu à la fois, et l'opération marche trop rapidement. Si le dégagement du gaz se ralentit beaucoup, ce qu'on reconnaît aisément en plongeant l'extrémité du tube I dans du pétrole, on en conclut qu'il n'y a plus d'hydrate dans la partie B′ B″; on entoure alors les parties B″ B‴ de charbons incandescens, et l'on continue de même qu'auparavant. L'opération est terminée, quand le feu a été porté successivement depuis B‴ jusqu'en A′; l'hydrate s'est alors écoulé de ce dernier point, et la cessation du dégagement de gaz en a été la suite. A cette époque on ferme les ouvertures A et I, chacune avec un bouchon et du lut; on retire le canon de fusil et on le laisse refroidir. On trouve tout le potassium dans le récipient *g g′ h h′*; on sépare la partie *g g′* de la partie *h h′*; on retire le métal avec une tige de fer courbe, préalablement trempée dans du pétrole distillé, et on le conserve de la manière que j'indiquerai plus loin.

Il arrive quelquefois, au milieu de l'opération, que les gaz cessent tout à coup de se dégager par I, et qu'ils se dégagent par A. Ce phénomène annonce que l'appareil est obstrué dans l'autre point, parce que, la chaleur n'ayant point été assez forte, l'hydrate potassique a traversé le fer sans se décomposer, et s'y est solidifié. Il faut alors mettre un peu de feu autour de la partie

Digitized by Google

C″ du canon, pour faire fondre l'hydrate, et, si l'on n'y parvient pas, arrêter l'opération. Quelquefois aussi il arrive qu'il ne se dégage de gaz ni par I ni par A : c'est une preuve que le lut est fondu ou fendillé, que le canon, en contact immédiat avec le charbon, a été converti en fonte, et qu'il s'y est formé un trou, par lequel s'échappent, et le potassium, et le gaz hydrogène. Il faut alors arrêter l'opération, qui est tout-à-fait manquée.

La quantité de potassium qu'on obtient de cette manière, s'élève environ au quart du poids de l'hydrate. Le reste, formant à peu près les deux tiers de ce dernier, demeure combiné avec l'oxide ferreux. Cette combinaison est très-adhérente au canon de fusil, et on ne peut la retirer que difficilement, parce qu'elle est insoluble ou du moins très-peu soluble dans l'eau. Sa nature chimique n'a point encore été examinée, comme elle le mériterait. Elle paraît être une combinaison déterminée de potasse et d'oxide ferreux, dans des proportions telles, que l'oxigène de l'oxide soit double de celui de la potasse. On doit conclure de là qu'il est impossible de réduire plus d'un tiers du potassium contenu dans l'hydrate, lequel potassium s'élève à 23 pour cent du poids de l'hydrate. Il faut, dans cette opération, employer le fer en excès, et en mettre au moins trois fois autant que d'hydrate. Pour éviter toute action de la part de l'oxide de fer, qui peut se trouver sur la paroi interne du canon et sur le fer, qu'il contient, on peut, après avoir chauffé le tube au rouge, y faire passer du gaz hydrogène, qui a préalablement traversé un tube rempli de chlorure calcique; après quoi on introduit l'hydrate, quand on ne voit plus d'eau se déposer dans le tube I. Le gaz hydrogène réduit tout l'oxide de fer, à l'état de fer métallique, et l'eau qui résulte de là est entraînée par le gaz hydrogène.

Une autre méthode a été imaginée par Curaudeau. Elle consiste à prendre un canon de pistolet fermé à l'une de ses extrémités, à le couvrir d'un lut capable de résister au feu, à y introduire, après l'avoir mêlé avec du charbon et un peu d'huile, soit du carbonate potassique ordi-

Digitized by Google

naire, soit du carbonate charbonné, qu'on obtient en brûlant le tartre, à chauffer ensuite le tube, dans une forge, jusqu'au rouge blanc, et jusqu'à ce qu'il commence à s'y montrer des vapeurs d'un vert vif. Alors on y introduit des tiges de fer poli, jusqu'à quelques lignes de distance de la masse incandescente; on les y tient pendant quelques instans, et on les retire ensuite promptement; on les trouve alors garnies de petits globules de potassium, qu'on en détache de suite sous du pétrole: mais ce procédé ne procure qu'une très-petite quantité de potassium.

Depuis Brunner a perfectionné cette méthode, à tel point qu'on peut, se procurer à moins de frais des quautités de potassium plus considérables que par celle de Gay-Lussac et Thénard. On introduit dans une cornue de fer forgé, du tartre charbonné (mélange intime de carbonate potassique et de charbon produit par la décomposition de l'acide tartrique), mêlé avec un quatorzième, du poids du tartre, de charbon de bois, qui est destiné à empêcher la masse de se fondre, parce qu'alors elle est sujette à passer dans le col de la cornue, qu'elle obstrue en s'y solidifiant. On fait rougir cette cornue dans un bon fourneau à vent, et l'on reçoit, sous du pétrole, dans un vaisseau convenablement disposé, son col, qui doit avoir une direction presque perpendiculaire. Pendant l'opération, il se dégage une grande quantité de gaz, et en même temps le potassium se dépose, dans le col de la cornue, ou coule goutte à goutte dans le pétrole. Brunner assure que, par ce moyen, le tartre donne trois pour cent de son poids de potassium.

Les vaisseaux dont il est le plus avantageux de se servir, pour cette opération, sont ceux de fer battu qui contiennent le mercure du commerce; mais il faut avoir soin de les faire d'abord rougir à blanc, afin de chasser tout le mercure qui pourrait y être demeuré, et qu'on ne parvient souvent à expulser totalement, qu'en soufflant dans le vaisseau rouge, avec un soufflet à main,

Digitized by Google

pour chasser ses vapeurs. On remplit ensuite le vase d'une masse obtenue, en carbonisant du tartre cru, ou en brûlant un mélange de deux à trois parties de tartre cru avec une partie de nitre, et à laquelle on ajoute encore depuis un dixième jusqu'à un huitième de son poids de charbon en poudre. A l'orifice du vase, qui doit être muni de pas de vis, on visse un bout de canon de fusil long de six à huit pouces, servant à conduire les produits volatils. Il suffit même que ce canon y entre à frottement, et s'y adapte d'une manière exacte sans être vissé. Le vase est alors placé horizontalement, l'extrémité postérieure reposant sur une pierre, dans un fourneau à vent, comme l'indique la fig. 3, pl. V., où A représente le vase de fer plein de la masse de potasse, et B une brique réfractaire qui le supporte. Il est très-avantageux aussi de placer, entre la paroi du fourneau et le fond du vase, un morceau de brique, qui assujettisse le vase, et l'empêche de se déplacer pendant l'opération. Dès que toute l'humidité est partie et la masse légèrement rouge, on visse le tuyau C, pour le passage duquel on a ménagé une ouverture convenable dans le fourneau. Si la vis ne ferme pas bien, on couvre le joint avec un peu de lut argileux. Le tuyau C ne doit pas être plus long qu'il ne faut pour traverser la paroi du fourneau, et s'adapter ensuite à l'orifice d'un récipient (1). Dès que des vapeurs vertes commencent à se dégager de la masse incandescente, c'est un signe que la réduction commence. On adapte alors un récipient en plaques de cuivre (fig. 4), qui se compose de deux pièces. D est la partie supérieure, un mince parallélipipède, haut d'environ dix pouces, sur cinq à six de large dans un sens, et dix-huit lignes à deux pouces dans l'autre, et ouvert par le bas. Tout près du côté *a*, il est

(1) Il est nécessaire, pour rendre le tube aussi court que possible, que la paroi du fourneau soit à cet endroit plus mince qu'ailleurs; ce qu'on obtient en y adaptant un morceau de tôle épaisse, ou un fragment d'un grand creuset de plombagine.

intérieurement partagé en deux moitiés, jusqu'aux deux tiers de sa hauteur, par une cloison qui a pour but de prolonger le chemin que le gaz doit parcourir, et de le diriger vers le bas. Sur chacun de ses côtés les plus étroits, il présente en haut un tuyau court, dont l'un *d* est destiné à recevoir l'orifice du tuyau adapté au vase de réduction, et doit, par conséquent, s'y ajuster d'une manière exacte; tandis qu'on introduit dans l'autre *a* un bouchon, que traverse une tige mince de fer *e e*, pour lequel est percé également un trou dans la cloison *b b*. Cette tige est destinée à être introduite dans le tuyau conducteur, pour le maintenir libre. La fig. 5 représente le même vaisseau parallélipipède, vu par un de ses côtés les plus étroits, afin de montrer, comment un petit tube, soudé dans sa partie la plus large, ménage une issue au gaz. Pour cela on adapte à ce tube un bouchon, que traverse un tube de verre recourbé, un peu large, que l'on peut plonger à volonté dans le vase G, contenant du pétrole. E est un autre vaisseau parallélipipède en plaques de cuivre, dans lequel D s'adapte exactement, de manière à pouvoir s'y plonger jusqu'au fond. On verse du pétrole, jusqu'à quelques pouces de hauteur, dans ce vaisseau. Le joint en *d* est couvert de lut à l'huile de lin, dont on enduit aussi le joint entre D et E, pour empêcher l'eau d'entrer, ou l'huile de sortir par là. E est plongé à son tour dans un autre vaisseau F, plein d'eau froide, que l'on renouvelle souvent, ou qu'on refroidit avec de la glace. La fig. 3 représente l'appareil monté, vu par devant, et la fig. 5 le montre vu de haut en bas. Il faut aussi, dans cette opération, être attentif au dégagement de gaz; car lorsqu'il cesse, c'est une preuve que le tuyau du vase de réduction s'obstrue. On se sert, pour déboucher celui-ci, de la tige en fer *e e*, dont l'extrémité cachée dans l'appareil se termine par un foret ordinaire à bien tranchant, et qu'on fait entrer dans le tuyau, dès que le gaz commence à sortir en moindre quantité. Il faut avoir soin de pratiquer une marque sur cette tige, pour savoir de combien sa pointe pénètre dans l'appareil.

Digitized by Google

L'opération chimique par laquelle la potasse se trouve réduite dans ce procédé, est fort compliquée, et n'a pas encore été suffisamment étudiée. Il n'y a qu'une très-petite quantité de potassium qui passe à l'état métallique; une portion assez considérable se convertit en une masse noire, infusible, qui passe avec le métal, et qui est la cause de l'obstruction solide du tuyau. Cette matière n'est pas également abondante dans tous les cas, et sa quantité paraît varier d'après celle du charbon en poudre qu'on a ajoutée. Si la tige en fer n'est point terminée par un foret avec lequel on puisse dégorger le tuyau, celui-ci ne tarde pas à s'obstruer complètement. Il faut alors éloigner le feu : à cet effet, le fourneau doit avoir été disposé de manière que les barres de fer qui forment la grille puissent être retirées promptement, et toutes à la fois, sauf les deux du milieu, sur lesquelles l'appareil repose; les charbons tombent alors tout d'un coup dans le cendrier. Dès que le vaisseau est un peu refroidi, on enlève le récipient, et l'on perce le tuyau avec un foret très-fort, trempé dans du pétrole. Il faut bien se garder, en opérant cette perforation, de laisser pénétrer la moindre humidité jusqu'à la masse, parce qu'il pourrait en résulter une violente explosion, qui chasserait une portion de la masse brûlante hors du vaisseau, et pourrait même faire sauter le foret des mains de l'opérateur, qui courrait le risque de se brûler. Le tuyau une fois nettoyé, on rétablit la grille, on lute le récipient, et on reprend l'opération.

Lorsqu'il ne se dégage plus de gaz, sans que le tuyau soit obstrué, l'opération est terminée. Le vaisseau de réduction se trouve alors vide, ou bien il ne contient plus qu'un excès de charbon ou de carbonate potassique, avec des sels qui ne se décomposent point dans ce cas, tels que du sulfure, du cyanure et du chlorure potassiques. Le potassium est rassemblé au fond du récipient, dans l'huile de pétrole. Si l'opération a bien marché, la plus grande partie du produit est du potassium métallique, en globules plus ou moins gros, et en

Digitized by Google

masses arrondies, d'un gris plombé. Entre ces globules se trouve une matière, en partie pulvérulente et en partie agglomérée, qui résulte de la perforation du tuyau engorgé.

La plus grande partie du potassium, provenant du tartre et du nitre, s'échappe avec le gaz, dans un état de combinaison qui n'est point encore connu. Cette combinaison gazeuse brûle avec une flamme blanche, mêlée de rouge, et laisse de la potasse régénérée. Il s'en dépose une matière blanche, grise, ou quelquefois noire, qui devient verte et s'enflamme à l'air, qui prend une teinte rouge avec l'eau, et dont je parlerai plus au long dans la suite. Ce qui fait que ce procédé est cependant si avantageux, c'est que les matériaux en sont peu coûteux, et qu'on peut l'exécuter assez en grand pour obtenir quatre à cinq onces de potassium à la fois.

Le potassium ainsi obtenu contient néanmoins du charbon combiné avec lui, et dont on le débarrasse en le distillant, soit dans une cornue de fer, soit, à défaut de ce vase, dans une cornue de verre ou de porcelaine. Le bec de la cornue doit plonger dans du pétrole, afin que le métal qui distille puisse tomber de suite dans ce liquide, sans entrer en contact avec l'air. Si l'opération a lieu dans un vaisseau de verre, il se perd toujours un peu de potassium sur la fin, parce que la cornue ne peut point supporter la chaleur nécessaire pour chasser les dernières portions de ce métal. Il reste dans la cornue une masse noire, qui est du charbon chargé de potassium. Cette masse cassante, qui obstrue le tube, et dont on trouve quelquefois beaucoup dans le récipient, sans potassium pur, donne une quantité considérable de ce métal quand on la distille.

Le potassium ressemble assez au mercure, quant à l'aspect. Il est demi-fluide à + 15 degrés, plus fluide à + 40, et complètement liquide à + 55, température à laquelle ses petits globules se réunissent les uns aux autres, pour en produire de plus gros. A + 10 degrés, il est malléable, et a le brillant de l'argent poli;

Digitized by Google

à zéro, il est cassant, et a une cassure cristalline; à une température voisine de la chaleur rouge, il commence à bouillir, se volatilise, et se convertit en un gaz d'un beau vert, qui se condense en gouttelettes à la surface des corps froids. Sa pesanteur spécifique, dans son plus grand état de pureté, est de 0,865 à + 15 degrés.

Exposé à l'air, il s'oxide peu à peu sans dégagement de lumière. Quand on le chauffe jusqu'au point où il se volatilise, il prend feu et brûle d'une manière très-vive. L'étincelle électrique l'enflamme également. Il est de tous les corps connus celui qui a le plus d'affinité pour l'oxigène; de sorte qu'on a de la peine à le conserver sans qu'il soit atteint d'oxidation. A une haute température, il réduit presque tous les corps oxidés que l'on connaît. Chauffé suffisamment, il s'enflamme et brûle dans tous les gaz qui contiennent de l'oxigène, tels que l'oxide nitrique et l'oxide nitreux, l'acide carbonique, l'oxide carbonique, etc. Il peut aussi prendre feu et brûler dans le gaz sulfide hydrique, le gaz phosphure dihydrique, le gaz acide hydrochlorique, etc. La manière ordinaire de le conserver consiste à le tenir dans des flacons bouchés, sous du pétrole (1), méthode incommode en ce qu'on a de la peine ensuite à le débarrasser de l'huile qui y adhère; mais il s'y conserve très-bien, et j'en possède des morceaux qui sont gardés ainsi depuis huit ans. L'huile s'épaissit, et forme, avec la potasse produite par l'oxigène de l'air, qui s'introduit dans le flacon chaque fois qu'on l'ouvre, une masse molle et brune, qui entoure le métal.

Si l'on fait chauffer du potassium dans du gaz hydrogène, ce dernier diminue de volume, et il acquiert la propriété de s'enflammer à l'air, tant qu'il est encore chaud; mais, à mesure qu'il se refroidit, le potassium se

---

(1) Quand le potassium est fort impur à la surface, on l'introduit dans un large tube effilé, fermé à sa partie inférieure, et plein de pétrole, que l'on chauffe ensuite jusqu'à + 60 degrés; on ouvre alors la pointe sous le pétrole, et l'on exprime le métal avec un tampon d'étoupe sèche, et trempée dans le pétrole.

condense, et le gaz cesse d'être inflammable. Le potassium paraît donc ne point être combiné chimiquement avec l'hydrogène, comme semblent l'admettre plusieurs chimistes. Gay-Lussac et Thénard ont trouvé que, quand on le chauffe dans du gaz hydrogène jusqu'à une certaine température, inférieure à la chaleur rouge, il absorbe ce gaz, et se convertit en une masse pulvérulente, grise, qui, mêlée avec du mercure, dégage du gaz hydrogène, tandis que le potassium passe à l'état d'amalgame, et qui, jetée dans l'eau, donne un quart de plus de gaz hydrogène que le potassium non hydrogéné. Cette masse s'enflamme spontanément dans le gaz oxigène et à l'air.

Le potassium, mis en contact avec l'eau, prend feu et brûle avec une flamme rouge. Si l'on en jette un morceau à la surface de l'eau, il s'y promène sous la forme d'un globule embrasé rouge, et laisse, quand la flamme est éteinte, un petit globule transparent, qui disparaît en pétillant; c'est de la potasse fondue, qui fait une légère explosion, causée par la chaleur que sa combinaison avec l'eau met à nu. Lorsque l'on jette du potassium sur de la glace, il s'y embrase également, et s'y meut d'une manière irrégulière. Le même phénomène arrive sur un papier humide, qu'on a teint avec de la rhubarbe ou du curcuma, et le chemin que le globule a parcouru est marqué par un sillon brun, indiquant la réaction de l'alcali. La flamme que l'on observe dans cette combustion est due presque uniquement à du gaz hydrogène; car c'est aux dépens de l'eau que le potassium brûle.

Si l'on jette du potassium sur du mercure dont la surface soit humide, comme celui sur lequel on a fait passer l'haleine, l'enduit humide recule aussitôt, et le mercure redevient net jusqu'à une grande distance du potassium. Celui-ci est agité d'un mouvement gyratoire continuel à la surface du métal, et se convertit en hydrate potassique, sans dégagement de lumière. Plus le globule devient petit, plus l'humidité éparse à la surface du mercure approche; de manière qu'il finit par ne plus

Digitized by Google

se mouvoir que dans les limites d'un très-petit cercle, et qu'au moment où les dernières traces du potassium disparaissent, la surface du mercure se trouve couverte d'une couche mince d'hydrate potassique, dissous dans l'eau, qu'il a attirée de l'air. Le mouvement du potassium paraît être une suite de l'oxidation par l'humidité.

Le potassium a trois oxides : le sousoxide, l'alcali et le suroxide.

1° Le *sousoxide de potassium* s'obtient en faisant chauffer le métal dans de l'air qui ne contient point assez d'oxigène pour le convertir en potasse, ou en exposant un mélange d'une partie de potassium et de 1 $\frac{1}{3}$ d'hydrate potassique à une température qui ne doit point dépasser + 300 degrés. On l'obtient aussi, mêlé avec du silicium, en chauffant du potassium dans des vaisseaux de verre dont les principes constituans, la potasse et l'acide silicique, se décomposent. Tant que ce sousoxide est chaud, il a une teinte rouge grisâtre; mais, après le refroidissement, il est gris. Chauffé à l'air, il s'enflamme facilement, souvent déjà à une température de + 20 à + 25 degrés; il prend feu au-dessous de la chaleur rouge, et se convertit en suroxide potassique. Il s'oxide aux dépens de l'eau et passe à l'état de potasse, avec dégagement de gaz hydrogène, mais sans inflammation. Chauffé dans le vide, sur du platine ou sur du fer, il se décompose, à la chaleur du rouge blanc, en potassium qui se volatilise, et en potasse qui reste. On ne connaît point encore parfaitement sa composition; mais on présume que le potassium s'y trouve combiné avec moitié moins d'oxigène que dans la potasse.

2° La *potasse* se rencontre, dans la nature, comme partie constituante de divers minéraux et dans certains corps organisés. Elle se trouve dans les minéraux les plus répandus, dans le feld-spath et le mica, dont le premier en renferme un sixième de son poids, et le second une quantité variable, communément un douzième environ. La manière la plus ordinaire de l'obtenir, consiste cependant à l'extraire des cendres des végétaux,

de ceux, par exemple, que nous brûlons dans nos foyers, et d'où on la tire en grand pour les besoins du commerce, qui la connaît sous le nom de potasse. De là le nom de *potassium;* dans les langues d'origine gothique, telles que l'allemand, le suédois et le hollandais, ce métal est appelé *kalium*, et l'oxide qui constitue une base, a reçu le nom de *kali*, pour le distinguer de la *potasche*, nom qui signifie cendres en pot, et qui est réservé plus particulièrement au carbonate potassique impur, qui se trouve dans le commerce. Autrefois il était aussi nommé *alcali végétal;* mais, après que Klaproth l'eut découverte aussi dans des corps inorganiques, on ne tarda pas à trouver qu'elle est plus répandue dans le règne minéral que la soude, à laquelle on donnait, par opposition, le nom d'*alcali minéral;* en sorte que ces deux dénominations sont totalement abandonnées aujourd'hui.

La potasse se rencontre si rarement libre de toute combinaison, qu'il est difficile de l'avoir pure. La forme la plus ordinaire sous laquelle nous la connaissons, est celle d'hydrate, qui nous l'offre par conséquent combinée déjà avec de l'eau.

On ne peut obtenir de la *potasse anhydre*, qu'en brûlant du potassium dans la quantité de gaz oxigène sec nécessaire pour convertir ce métal en alcali. Trop peu d'oxigène donne lieu à la formation d'une certaine quantité de sousoxide; trop, à du suroxide. On peut aussi s'en procurer en faisant fondre une partie de potassium avec 1,4 d'hydrate potassique; l'eau de l'hydrate se trouve alors décomposée, il se dégage du gaz hydrogène, et se forme 2,3 parties de potasse anhydre. Cette dernière est blanche, tirant un peu sur le gris. Elle entre en fusion à la chaleur rouge, et se volatilise à une température fort élevée. La masse fondue est dure; elle a une cassure conchoïde, et sa pesanteur spécifique surpasse celle de l'hydrate. Elle s'unit à l'eau avec la plus grande violence, et si les deux corps ont été employés en proportions justes, l'hydrate qui en résulte subit la

fusion ignée et devient rouge. Elle est composée de 83,05 parties de potassium, et 16,95 d'oxigène, c'est-à-dire que 100 parties de métal absorbent 20,409 parties d'oxigène pour la produire.

On obtient l'*hydrate potassique* dans tous les cas où l'on cherche à se procurer la potasse en la dégageant d'autres combinaisons. Je vais faire connaître brièvement la méthode que l'on suit pour le retirer du bois.

Les cendres de la plupart des plantes donnent de la potasse, quand on les lessive avec de l'eau. Plusieurs pays riches en forêts, tels que la Suède, la Pologne, la Russie et l'Amérique du nord, fabriquent cet alcali en grand. On réduit une grande quantité de bois en cendres, qu'on lave d'abord avec de l'eau froide, puis avec de l'eau bouillante. La potasse est dissoute, ainsi que tous les autres sels contenus dans les cendres, tandis que les terres restent. On évapore les dissolutions jusqu'à siccité, et l'on obtient ainsi un sel noir, que l'on blanchit ensuite par la calcination; après quoi on le verse dans le commerce sous le nom de *potasse calcinée*.

La potasse du commerce n'est point pure. L'alcali s'y trouve combiné en partie avec de l'acide carbonique, en partie avec de l'acide silicique, et mêlé avec les sels de la cendre, qui consistent principalement en sulfate et chlorure potassiques, et quelquefois aussi en une petite quantité de carbonate sodique (1).

Pour obtenir la potasse pure jusqu'à un certain point, on la fait dissoudre dans de l'eau bouillante, on filtre la dissolution, et on l'évapore jusqu'à ce qu'elle cristallise. Les sels étrangers se déposent, et lorsqu'après

---

(1) Quoique j'aurai occasion, dans la chimie végétale, de donner la composition des cendres de différentes espèces de bois, je crois cependant utile de rappeler ici que la potasse du commerce contient tous les sels solubles de la cendre du

plusieurs évaporations successives, il ne se forme plus de cristaux, la lessive qui reste est évaporée, à siccité, dans une bassine de fer bien décapée. Une méthode de purifier la potasse, qui est plus expéditive, mais qui cause plus de déchet, consiste à verser dessus un poids égal au sien d'eau de pluie froide, et à la laisser ainsi pendant deux jours en la remuant de temps en temps; on filtre ensuite la dissolution, et on l'évapore à siccité. Ce procédé est celui qu'on emploie dans les pharmacies; mais il ne débarrasse pas entièrement la potasse des sels qui s'y trouvaient mêlés, et lui laisse d'ailleurs tout l'acide silicique qu'elle contenait.

Quand on a besoin d'une potasse parfaitement pure, pour des expériences de chimie, il faut se la procurer d'une autre manière. Alors on mêle exactement ensemble deux parties de surtartrate potassique (crème de tartre) et une partie de nitrate potassique bien purifié

---

bois employé à sa fabrication, et que ces sels peuvent beaucoup varier, tant d'après les différentes espèces de bois, que d'après le terrain dans lequel celles-ci ont végété.

D'après les recherches de *Berthier*, la potasse, tirée des espèces de bois les plus communes, varie dans sa composition comme il suit :

	Chêne.	Tilleul.	Bouleau.	Sapin.	Pin.
Potasse avec plus ou moins de soude.....	64.1	60.64	79.5	65.4	47.00
Acide carbonique.....	24.0	27.42	17.0	30.2	20.75
— sulfurique.....	8.1	7.53	2.3	3.1	12.00
— hydrochlorique....	0.1	1.80	0.2	0.3	6.60
— silicique.....	0.2	1.61	1.0	1.0	1.33

Digitized by Google

(salpêtre), et on brûle ce mélange dans une poêle de fer, que l'on a soin de chauffer d'abord jusqu'à ce que son fond commence à rougir; après quoi on l'y projette par petites portions, qu'on laisse brûler l'une après l'autre. L'acide tartrique qui, indépendamment de l'oxigène, contient encore du carbone et de l'hydrogène, brûle aux dépens de l'oxigène de l'acide nitrique; de sorte que ces deux acides se décomposent réciproquement : quant à la potasse, avec laquelle ils étaient combinés, elle reste, mais mêlée cependant avec une certaine quantité de charbon provenant de l'acide tartrique. On peut aussi brûler la crème de tartre seule, jusqu'à ce que la masse devienne blanche, et l'on obtient de cette manière une potasse tout aussi pure. Ce procédé a même l'avantage de donner un produit dans lequel il n'y a point de sel marin, dont il arrive souvent que le salpêtre raffiné contient un peu. Mais la combustion ne doit point se faire dans des creusets de grès ou d'argile, parce qu'alors la potasse contiendrait de l'acide silicique ou de l'alumine. La masse charbonneuse qui en résulte est arrosée avec de l'eau; on filtre la dissolution, et on l'évapore ensuite dans un vaisseau d'argent ou de fer.

La potasse ainsi obtenue est exempte, à la vérité, de toute base salifiable étrangère; mais elle est encore combinée avec de l'acide carbonique, dont il faut la débarrasser en la caustifiant. Voici comment on s'y prend pour atteindre à ce but : on prend une partie de carbonate potassique purgé par la calcination de toutes les matières organiques qui pouvaient y adhérer, et on le fait dissoudre dans sept à douze parties d'eau, dans un vase de fer poli. Si la dissolution n'est pas limpide, on la laisse en repos, pour qu'elle s'éclaircisse; après quoi on la décante. La filtration n'est point à conseiller dans ce cas, parce que la potasse ainsi concentrée dissout volontiers quelques portions de papier, qui font que, ramenée à l'état caustique, elle prend une teinte jaune

ou brunâtre. On fait bouillir la liqueur claire dans le vaisseau de fer, et, pendant qu'elle bout, on y ajoute peu à peu de petites quantités d'hydrate calcique réduit en bouillie liquide, avec un peu d'eau. On s'arrange de manière que ces additions successives n'interrompent point l'ébullition, et chaque fois on laisse la lessive bouillir quelques minutes, avant d'y verser une nouvelle quantité de bouillie. L'hydrate d'une partie et demie de chaux pure est plus que suffisant pour enlever l'acide carbonique d'une partie de carbonate potassique. On choisit pour cela un calcaire pur, de préférence du marbre blanc, qu'on calcine, et qu'ensuite on humecte avec de l'eau distillée, de manière à ce qu'il s'échauffe et se délite, après quoi l'arrose avec une plus grande quantité d'eau, jusqu'à ce qu'il ait acquis la consistance d'une bouillie claire. Quand on a ajouté environ la moitié de l'hydrate calcique, on prend une petite quantité de la liqueur bouillante, tout au plus une cuillerée à café; on l'étend d'un peu d'eau, on la filtre à travers du papier, et on la verse dans un acide, de l'acide nitrique, par exemple : si, en remuant la liqueur, il ne se produit pas d'effervescence, c'est-à-dire qu'il ne se dégage point d'acide carbonique, c'est une preuve que la lessive est suffisamment caustifiée; dans le cas contraire, il faut continuer l'opération, jusqu'à ce qu'une nouvelle quantité de lessive, mise à l'essai, ne fasse plus effervescence. On doit toujours, dans cette épreuve, verser l'alcali dans l'acide, parce que l'effervescence se manifeste ainsi sur-le-champ; au lieu que, quand on procède en sens inverse, l'alcali caustique est saturé le premier, et l'on est obligé d'ajouter un excès d'acide pour déterminer le phénomène de l'effervescence. Un autre moyen, à la fois plus sensible et moins couteux, de s'assurer de la causticité de la lessive, consiste à mêler une portion de la liqueur alcaline avec un volume égal au sien, d'eau de chaux. Si elle contient encore du carbonate non décomposé, celui-ci produit un précipité de carbonate calcique, qui rend la liqueur laiteuse.

Digitized by Google

Deux motifs commandent d'entretenir continuellement l'ébullition pendant le cours de cette opération. Le premier est que le carbonate calcique qui se forme est alors grenu et pesant, ce qui fait qu'il tombe au fond du vase; l'autre est que la masse précipitée a le temps de se lier lorsque l'ébullition, ou plutôt le mouvement causé par elle, s'arrête, car ensuite ce mouvement n'a lieu que difficilement et par saccades. Si l'on ajoutait toute la chaux à la fois, et qu'on chauffât ensuite la liqueur jusqu'à la faire bouillir, on obtiendrait le carbonate calcique sous la forme d'une masse volumineuse, qui retiendrait la lessive comme une éponge, de manière qu'on aurait de la peine à l'en séparer. Lorsque l'essai indique que la liqueur est parfaitement caustique, ou exempte d'acide carbonique, on la laisse refroidir, pour que la plus grande partie de la chaux se précipite, en ayant soin de bien couvrir le vase, afin d'empêcher le renouvellement de l'air; puis on la verse dans un flacon, où on la laisse s'éclaircir complètement; on nettoie bien le col de ce flacon, et on le bouche.

Dans cette opération, la chaux calcinée, c'est-à-dire exempte d'acide carbonique, se combine avec celui de la potasse, et forme ainsi un sel insoluble dans l'eau; tandis que l'alcali reste dissous dans la liqueur, parfaitement caustique, et dépouillé d'acide carbonique, mais à l'état d'hydrate. Cependant, comme on est obligé d'employer plus de chaux qu'il n'en faut pour saturer l'acide carbonique de la potasse, une partie de cette chaux excédante reste en dissolution dans la lessive caustique. Celle-ci n'en dissout toutefois pas plus que ne ferait l'eau seule, et on l'en débarrasse en y versant goutte à goutte une dissolution de carbonate potassique, jusqu'à ce qu'il ne se fasse plus de précipité. A la vérité, il peut arriver alors qu'on ajoute un peu trop de carbonate alcalin; mais il ne résulte aucun inconvénient de sa présence. Lorsque la liqueur s'est éclaircie, on la décante et on l'évapore rapidement, soit dans une capsule

d'argent, soit dans une chaudière de fonte polie, jusqu'à siccité, ou jusqu'à ce qu'elle soit arrivée au degré de force qu'on désire lui procurer. Si l'on veut avoir de la potasse sèche, il faut la chauffer avec précaution, dans un creuset d'argent, jusqu'à ce qu'elle soit à l'état de fusion rouge.

On peut encore se procurer de la potasse caustique à meilleur marché, en se servant du moyen suivant : on prend de la potasse du commerce purifiée; on la rend caustique, en la traitant par la chaux calcinée comme il vient d'être dit, et on évapore rapidement la liqueur jusqu'en consistance de miel. Alors on verse dessus une quantité d'alcool équivalente au tiers du poids primitif de la potasse; on remue bien le mélange, on le fait bouillir pendant quelques minutes, et on le verse dans un flacon bouché à l'émeri. Là, il se partage peu à peu en trois couches. La plus inférieure se compose de sulfates potassique et calcique secs; au-dessus se trouve une solution aqueuse de chlorure potassique, de carbonate et de sulfate potassiques; la couche supérieure est constituée par une solution alcoolique d'hydrate potassique, ayant une couleur de jaune brun. On enlève cette dernière à l'aide d'un siphon, et on la fait bouillir rapidement, dans un vase d'argent ou de fer poli, jusqu'à ce qu'elle se couvre d'une croûte dure et charbonneuse, surnageant un liquide incolore et de consistance oléagineuse. On verse alors ce liquide sur une plaque de tôle froide, où il se solidifie par le refroidissement; ou bien on le transvase dans un vase d'argent, et on l'y fait épaissir jusqu'à la fusion rouge. Dans le premier cas, l'hydrate potassique contient de l'eau de cristallisation, tandis qu'il n'en contient point dans le second. La potasse solidifiée est conservée dans un flacon de verre bouché à l'émeri.

Ce procédé a l'avantage d'éliminer tous les sulfates; mais l'alcool dissout un peu de chlorure potassique, en même temps que l'hydrate; et quand la croûte charbonneuse paraît à la surface de la liqueur évaporée, il se

forme un peu d'acide carbonique provenant de la décomposition de l'alcool; en sorte qu'une petite quantité de carbonate potassique se mêle à l'hydrate. On peut aussi employer ce procédé avec avantage pour améliorer une potasse caustique imparfaitement pure, ou en partie carbonatée, qu'on a déjà.

L'affinité de la potasse pour l'eau est telle, qu'on ne peut point la débarrasser, par la chaleur, de celle qui la constitue à l'état d'hydrate. Celui-ci fond avant de rougir, et lorsqu'il est arrivé à la fusion rouge, il se volatilise, si l'opération se fait à vase ouvert, et répand des vapeurs blanches, qui ont une odeur alcaline. L'eau ne peut donc être séparée de la potasse que par l'addition d'un autre corps oxidé, avec lequel l'alcali se combine, ou par l'action d'un corps combustible, qui chasse l'hydrogène, à la place duquel il se combine avec l'oxigène et la potasse. Or, dans l'un et l'autre cas, on obtient celle-ci combinée avec un autre oxide. Dans l'hydrate potassique, l'eau et l'alcali contiennent autant d'oxigène l'un que l'autre; ce qui, pour 100 parties d'hydrate, en donne 84 de potasse et 16 d'eau. On peut cependant combiner l'hydrate, sans qu'il perde la forme solide, avec une plus grande quantité d'eau encore, laquelle doit être considérée comme eau de cristallisation. On obtient cette combinaison à l'état cristallisé en évaporant une dissolution d'hydrate potassique, jusqu'à ce qu'elle soit très-concentrée, et la laissant ensuite long-temps en repos dans un vase clos et en un endroit frais. La quantité de cette eau de cristallisation n'est point encore connue.

L'hydrate potassique, tant cristallisé que fondu, attire l'humidité de l'air, et se résout promptement en liquide, même à la température de — 12 degrés. Quand on fait dissoudre l'hydrate fondu dans de l'eau, il se dégage de la chaleur; et, si la quantité d'eau est petite, cette chaleur s'élève jusqu'au-delà du point d'ébullition de l'eau. L'hydrate cristallisé, mêlé avec de la neige, produit du froid.

L'hydrate potassique attire aussi l'acide carbonique de l'air. Dans des vaisseaux ouverts, il commence par tomber en déliquescence, puis il se convertit peu à peu en bicarbonate potassique. Mais, lorsqu'on le conserve dans des flacons mal bouchés, il se couvre d'une croûte blanche et molle, composée de carbonate alcalin devenu humide.

Il a une saveur âcre, brûlante, et détruit instantanément la peau de la langue, lorsqu'il est tant soit peu concentré. Quand il se trouve sali par des substances organiques, il acquiert une odeur forte et désagréable, la même qui caractérise la lessive ordinaire. Il dissout les substances animales, telles que les poils, la soie, etc., comme aussi les huiles grasses, et se convertit, avec ces dernières, en savon blanc ou vert. C'est de là qu'on a donné le nom de *lessive des savonniers* à la dissolution concentrée de potasse caustique. Il dissout aussi le soufre et divers sulfures métalliques. Les acides dissolvent l'hydrate sans effervescence, comme je l'ai déjà dit, parce qu'il ne contient plus d'acide carbonique. Il dissout l'alumine, et, par la fusion, l'acide silicique, avec lequel il forme du verre. Voilà pourquoi on ne doit point évaporer sa dissolution concentrée, dans des vases de verre, qu'il attaquerait, et auxquels il enlèverait de la silice. Cette propriété va si loin que, quand on conserve une dissolution aqueuse d'hydrate potassique dans un flacon de verre bouché à l'émeri, et qu'il se glisse un peu de liqueur entre le bouchon et le col dépoli du vase, le verre se trouve attaqué en cet endroit, quoique l'hydrate n'exerce aucune action sur les parois même du flacon, que préserve le poli de leur surface; il se forme, entre le bouchon et le flacon, une nouvelle combinaison qui acquiert, en peu de temps, une solidité telle qu'on ne peut plus retirer le bouchon, et qu'il faut briser le col du flacon quand on veut se servir de la liqueur que celui-ci renferme. Comme la dissolution d'hydrate potassique dans l'eau est un des réactifs dont on

Digitized by Google

ne peut point se passer dans les expériences de chimie, il faut toujours en avoir une certaine quantité à sa disposition. La meilleure manière de la conserver consiste, après avoir versé la liqueur dans le flacon, à bien essuyer le col et le bouchon, et à les enduire d'un peu de suif, afin que le vase soit fermé hermétiquement. Chaque fois qu'on a besoin de la dissolution, on en aspire la quantité nécessaire au moyen d'une pipette, c'est-à-dire d'un tube de verre étroit et soufflé en boule à sa partie moyenne; ensuite on retire la pipette, de manière à ne laisser tomber aucune goutte du liquide sur ou dans le goulot du flacon. Lorsqu'un flacon commence à être attaqué par une dissolution alcaline qu'on y a conservée pendant long-temps, le verre est ordinairement plein de petites fissures; et si l'on transvase la liqueur dans un autre flacon, on trouve que sa face interne est dépolie.

Il est souvent utile de connaître la quantité de potasse contenue dans les dissolutions de cet alcali. Aussi a-t-on construit, sur la pesanteur spécifique de ces diverses liqueurs, des tables spéciales, parmi lesquelles la suivante, due à Dalton, est celle qui semble se rapprocher le plus de la vérité.

PESANTEUR spécifique de la dissolution.	QUANTITÉ d'alcali qu'elle contient sur cent.	PESANTEUR spécifique de la dissolution.	QUANTITÉ d'alcali qu'elle contient sur cent.
1,68	51,2	1,33	26,3
1,60	46,7	1,28	23,4
1,52	42,9	1,23	19,5
1,47	39,6	1,19	16,2
1,44	36,8	1,15	13,0
1,42	34,4	1,11	9,5
1,39	32,4	1,06	4,7
1,36	29,4		

Digitized by Google

L'emploi de la potasse dans les arts est très-étendu. En pharmacie, on prépare avec moins de soin, sous le nom de *pierre à cautère*, un hydrate fondu qui sert de caustique. On a même administré à l'intérieur, contre la pierre, et à titre de contre-poison, des dissolutions d'hydrate potassique étendues d'eau, et mêlées avec des substances mucilagineuses.

3° *Suroxide de potassium*. On l'obtient, d'après Gay-Lussac et Thénard, en brûlant du potassium dans du gaz oxigène, sur un morceau de chlorure potassique fondu, ou sur une plaque d'argent. On ne peut pas brûler le métal sur du platine, qui s'oxiderait, ni sur du verre, qui en serait décomposé. Suivant Davy, on obtient ce suroxide en traitant du potassium par du nitre fondu; mais alors il n'est pas pur, attendu qu'un excès de potassium fait qu'il se trouve mêlé de potasse, tandis qu'un excès de salpêtre y laisse un résidu d'oxide nitrique.

Le suroxide de potassium est jaune. Il entre en fusion à la chaleur rouge, et acquiert, par le refroidissement, une texture écailleuse et cristalline. Mêlé et chauffé avec des corps combustibles, il produit une détonation plus ou moins violente. Le gaz hydrogène n'agit sur lui qu'autant qu'on les fait chauffer ensemble; alors le gaz est absorbé sans dégagement de lumière, et il se forme beaucoup d'eau. L'acide sulfureux et l'oxide nitreux dans lequel on le chauffe, se convertissent en acides sulfurique et nitrique, qui saturent l'alcali. Le gaz ammoniaque se décompose, dans les mêmes circonstances, avec production d'eau et de gaz nitrogène. Quand on l'arrose avec de l'eau, celle-ci chasse l'oxigène qui le constitue suroxide; du gaz oxigène se dégage, et de l'hydrate potassique se dissout dans l'eau. Le suroxide se forme souvent lorsqu'on fond l'hydrate potassique dans un creuset d'argent découvert, opération dans le cours de laquelle l'oxigène de l'air atmosphérique expulse l'eau et prend sa place. De là vient que quand on a fondu l'hydrate potassique à un feu violent, il lui

Digitized by Google

arrive fréquemment de se dissoudre dans l'eau en produisant une vive effervescence : le gaz qui se dégage dans ce cas est de l'oxigène. Si l'on mêle une huile grasse avec le suroxide, il se forme une masse blanche et emplastique. Le potassium est combiné, dans cet oxide, avec trois fois autant d'oxigène qu'en contient la potasse. Il est donc composé de 62,02 parties de potassium et 37,98 d'oxigène, c'est-à-dire que 100 parties de potassium en absorbent 61,238 d'oxigène pour le produire.

Sulfures de potassium. Le potassium se combine avidement avec le soufre en plusieurs proportions définies. Le sulfure de potassium était connu autrefois sous le nom de *foie de soufre*, et on le considérait comme une combinaison de potasse et de soufre. Berthollet, le premier, fit voir que sa dissolution dans l'eau contient du sulfate potassique. Il pensait que la potasse fondue et sulfurée, comme on le croyait alors, éprouvait une décomposition partielle de la part de l'eau, qu'une partie du soufre s'oxidait aux dépens de celle-ci, et qu'une autre produisait du gaz sulfide hydrique en se combinant avec l'hydrogène mis à nu. D'après cela, la dissolution de potasse traitée par le soufre, devait être un mélange de sulfate potassique avec du sulfure hydrogéné de potasse, c'est-à-dire avec une combinaison dans laquelle du soufre et du sulfide hydrique saturaient à la fois l'alcali. Cette hypothèse fut admise généralement jusqu'en 1817, époque à laquelle Vauquelin émit celle que, dans la formation du foie de soufre, le soufre réduit une portion de la potasse, pour former de l'acide sulfurique avec son oxigène, tandis que le potassium réduit produit du sulfure de potassium en se combinant avec le reste du soufre. Il fit, à ce sujet, des expériences qui, bien que fort intéressantes, laissèrent cependant la question indécise; mais elle a été résolue depuis en faveur de sa manière de voir.

On peut obtenir du sulfure de potassium à différens degrés de sulfuration, et par divers procédés.

Quand on chauffe du potassium avec du soufre, il se produit un feu très-vif au moment où l'union s'opère. Les degrés de combinaison sont nombreux. On n'en connaît pas moins de sept, dont deux cependant paraissent être des combinaisons entre deux autres degrés différens de sulfuration.

1° *Sulfure potassique.* On l'obtient, soit en réduisant du sulfate potassique avec du charbon, dans des vaisseaux clos, soit en faisant rougir doucement le même sel dans un tube de verre ou de porcelaine, à travers lequel on dirige un courant de gaz hydrogène. Dans cette dernière opération, il se dégage de l'eau, le sel devient d'abord rouge, puis se fond en une masse noirâtre et opaque. Lorsqu'il ne se forme plus d'eau, l'acide est décomposé, aussi bien que la potasse, et le sulfure produit. Après le refroidissement, celui-ci a une couleur rouge-foncé, analogue à celle du cinabre, et il est cristallin dans sa cassure. Il n'est pas très-combustible. Exposé à la flamme du chalumeau, il devient d'un rouge vif pendant un instant, mais ne tarde pas à se couvrir d'une pellicule de sulfate potassique, et à cesser de brûler. Mais si l'on mêle très-exactement du sulfate potassique avec beaucoup plus de charbon qu'il n'en faut pour le réduire à l'état de sulfure, et qu'on fasse rougir fortement la masse dans une cornue, le sulfure potassique que l'on obtient de cette manière, est susceptible de s'enflammer spontanément, quand on l'expose à l'air, ce qui fait qu'on lui donne le nom de *pyrophore.* Suivant Gay-Lussac, deux parties de sulfate potassique et une partie de noir de fumée donnent un pyrophore, dont la moindre parcelle brûle en étincelant à l'air. Cette grande inflammabilité tient à la division extrême du sulfure potassique, que le charbon interposé entre ses molécules a empêché de s'affaisser. J'aurai occasion de faire voir, en parlant du fer, qui peut devenir aussi un pyrophore, combien grande est la différence d'inflammabilité des corps combustibles, suivant qu'ils sont excessivement divisés, ou réunis en masse.

Digitized by Google

Le sulfure potassique attire l'humidité de l'air, et se convertit en un liquide jaunâtre. Il se dissout dans l'eau sans la colorer.

Pour obtenir le sulfure potassique par la voie humide, on prend une dissolution de potasse caustique, que l'on partage en deux portions égales; on sature parfaitement une de ces portions avec du sulfide hydrique, et l'on chasse ensuite le sulfide en excès qui peut être dissous dans la liqueur, en chauffant celle-ci dans une cornue à travers laquelle on fait passer du gaz hydrogène; on mêle alors l'autre portion d'alcali caustique avec cette liqueur. La première portion se trouve convertie, d'abord en sulfure potassique, puis en sulfhydrate potassique, par l'absorption d'une quantité de sulfide hydrique égale à celle qui l'avait décomposée en premier lieu. Si alors on ajoute de l'alcali libre, celui-ci est converti en sulfure potassique par le sulfide hydrique, sans qu'il reste aucun excès, ni de l'un, ni de l'autre. En continuant à évaporer la dissolution dans le gaz hydrogène, on obtient une liqueur épaisse qui est tout-à-fait incolore, et qui ne cristallise point. De l'alcool, ajouté en petite quantité, sépare le sulfure potassique, sous la forme d'un liquide épais, oléagineux, qu'une plus grande quantité d'alcool dissout. Si l'air n'a point été parfaitement exclus, il reste un peu d'hyposulfite potassique non dissous. Le sulfure potassique ainsi obtenu a une saveur fortement alcaline et ensuite hépatique; mais il n'enlève pas l'épiderme de la langue, comme fait la potasse. Il colore en bleu le papier de tournesol rougi. Les acides le décomposent, tant à l'état liquide qu'à l'état solide, et dégagent du gaz sulfide hydrique sans laisser de soufre. Le potassium s'oxide aux dépens de l'eau, et l'hydrogène mis à nu sature exactement le soufre. Cependant il est rare que le sulfure potassique obtenu par la voie sèche, soit assez pur pour que les acides n'en précipitent pas quelques flocons de soufre; attendu que, pendant qu'on le prépare, une certaine quantité de potasse se

combine avec du verre : d'où il résulte que le soufre de l'acide sulfurique correspondant à cette quantité d'alcali, se rejette sur une portion du sulfure potassique, et la porte à un degré plus élevé de sulfuration. La dissolution du sulfure préparé par la voie sèche, ne contient aucune trace d'acide sulfurique, et on obtient, pendant la préparation, toute l'eau qui correspond à l'oxigène de l'acide et à celui de l'alcali; ce qui démontre clairement que le sulfure n'est point de la potasse sulfurée, et que l'acide sulfurique qu'on trouve lorsqu'on prépare le foie de soufre à la manière ordinaire, en faisant fondre de la potasse avec du soufre, ne peut point être produit par l'action de l'eau. Le sulfure potassique se combine avec le sulfide hydrique, le sulfide carbonique, et la plupart des sulfures métalliques électronégatifs, combinaisons dont je parlerai quand je ferai l'histoire des sulfosels de potassium.

2° *Bisulfure de potassium.* On l'obtient en dissolvant du sulfhydrate potassique saturé dans de l'alcool, laissant la liqueur à l'air, jusqu'à ce qu'elle commence à se troubler à la surface, et l'évaporant ensuite à siccité dans le vide. Il entre facilement en fusion; après s'être solidifié, il a une teinte orangée, mais sans texture cristalline. Cette combinaison doit naissance à ce que l'hydrogène du sulfide hydrique s'oxide aux dépens de l'air. On prend une dissolution alcoolique, parce qu'elle se trouble quand le soufre commence à s'acidifier, ce qui n'a point lieu dans la dissolution aqueuse.

Dans ce bisulfure, le potassium est combiné avec deux fois autant de soufre qu'il en contient dans le sulfure potassique, et s'il venait à être oxidé entièrement, il en résulterait du bisulfate potassique.

3° *Trisulfure de potassium.* On l'obtient pur en dirigeant les vapeurs du sulfide carbonique sur du carbonate potassique rougi au feu, tant qu'il se dégage un gaz non condensable par le refroidissement. On se le procure plus facilement, mais mêlé avec du sulfate potassique, en faisant fondre 100 parties de carbonate po-

Digitized

tassique ordinaire et anhydre avec 58,22 de soufre, ou moins, dans un vaisseau de verre, et maintenant le mélange en fusion, au rouge naissant, jusqu'à ce que l'ébullition produite par le dégagement du gaz acide carbonique ait cessé, et que la masse coule tranquillement. Dans cette opération, un dixième du soufre employé se combine avec l'oxigène des trois quarts de la potasse, et produit de l'acide sulfurique en quantité exactement suffisante pour saturer le quart restant d'alcali. De là vient que quand on produit du foie de soufre, en faisant fondre du soufre avec un alcali ou une terre alcaline, les trois quarts de l'alcali se convertissent toujours en sulfure. Cette combinaison est noire et opaque pendant la fusion; mais, après le refroidissement, elle a une couleur hépatique, et ressemble parfaitement au foie de soufre ordinaire. Si l'on ajoute moins de 58 parties de soufre, une certaine quantité du carbonate reste sans se décomposer, et se mêle d'une manière intime avec le sulfure, pendant la fusion; de sorte que celui-ci peut être fondu tant avec du carbonate qu'avec du sulfate potassique. Si l'on fait chauffer le mélange de ce sulfure de potassium avec du carbonate potassique jusqu'au rouge blanc, il entre de nouveau en ébullition; du gaz acide carbonique se dégage, et le soufre se combine avec le potassium, de manière à produire le bisulfure. Il faut remarquer, à ce sujet, que le verre est attaqué en même temps par la potasse, et que si l'expérience avait lieu dans des vaisseaux métalliques, le métal se convertirait en sulfure aux dépens du sulfure de potassium : d'où il suit que le bisulfure de potassium ne peut jamais être pur par ce procédé.

Le trisulfure de potassium contient trois fois autant de soufre qu'il y en a dans le sulfure potassique, et il est proportionnel au suroxide du métal, sous le rapport de la composition.

4° *Quadrisulfure de potassium.* Pour l'obtenir, on fait passer des vapeurs de sulfide carbonique sur du sulfate potassique rouge, jusqu'à ce qu'il ne se dégage

plus de gaz acide carbonique. On peut aussi faire fondre du carbonate potassique avec du soufre en excès, et, après avoir chassé le soufre excédant par la chaleur, diriger un courant de gaz sulfide hydrique sur le foie de soufre encore rouge, jusqu'à ce que tout le sulfate potassique qui s'y trouve mêlé, ait été décomposé par le gaz.

Ce sulfure ressemble au foie de soufre ordinaire par ses propriétés physiques, et contient quatre fois autant de soufre que le premier.

5° *Persulfure de potassium* (1). Pour se le procurer, on fait fondre 100 parties de carbonate potassique avec au moins 94 parties de soufre. La combinaison s'opère déjà à la chaleur du soufre fondant. Le dégagement du gaz acide carbonique fait que la masse a beaucoup de tendance à monter par-dessus les bords du vase. Si le carbonate potassique n'est pas parfaitement anhydre, il se dégage du gaz sulfide hydrique, en même temps que de l'acide carbonique. Si l'on met du soufre en excès, celui-ci se sépare par voie de distillation, après que la combinaison s'est opérée. On obtient, comme je l'ai déja dit, un quart de la potasse convertie en sulfate, tandis que les trois autres quarts forment un sulfure dans lequel le potassium est combiné avec cinq fois autant de soufre que dans le sulfure potassique. C'est là le *foie de soufre* ordinaire. 100 parties de carbonate potassique pur en donnent 162 1/2 de foie de soufre, contenant 31,5 parties de sulfate potassique, et 131 de persulfure de potassium. Pour obtenir ce dernier exempt d'acide sulfurique, il suffit de prendre l'un ou l'autre des degrés inférieurs de sulfuration préparés au moyen du sulfide hydrique ou du sulfide carbonique, et de le faire fondre, dans un vase distil-

(1) Je l'appelle *persulfure*, parce que le nom de nombre qui désigne cinq est d'un emploi difficile, et qu'on se sert quelquefois de la particule *per* pour indiquer le plus haut degré de combinaison.

latoire, avec du soufre en excès, jusqu'à ce que le soufre excédant ait passé.

Le persulfure de potassium n'est pas susceptible de se combiner avec une plus grande quantité de soufre par la fusion; car lorsque l'on fait fondre ces deux corps ensemble, et qu'on les laisse ensuite reposer, ils se séparent l'un de l'autre, et le soufre se rassemble à la surface, sous la forme d'une couche bien distincte.

Ce persulfure a une couleur hépatique foncée, qui lui a valu son nom de *foie de soufre*. Il attire l'humidité de l'air, et répand en même temps une légère odeur de sulfide hydrique, due à l'action de l'acide carbonique. Quand on le conserve dans des flacons mal bouchés, il devient peu à peu blanc à la surface, éprouvant, par l'oxidation, un changement sur lequel je reviendrai plus loin. Les acides en dégagent du sulfide hydrique, et en précipitent du soufre blanc (*sulphur præcipitatum*). Lorsqu'on verse peu à peu sa dissolution dans de l'acide hydrochlorique qui ne soit pas trop concentré, on voit se séparer peu à peu l'hypersulfure d'hydrogène oléagineux dont j'ai parlé précédemment (p. 204). Tous les métaux qu'on fait chauffer avec lui, à une température assez élevée, lui enlèvent son excès de soufre, passent à l'état de sulfure, et plusieurs d'entre eux se combinent sous cette forme avec le sulfure potassique. On emploie le persulfure de potassium en médecine.

Indépendamment de ces cinq degrés de sulfuration, on peut en obtenir encore deux autres.

L'un est intermédiaire entre le trisulfure et le quadrisulfure. On se le procure en faisant passer un courant de gaz sulfide hydrique sur du sulfate potassique rouge, jusqu'à ce qu'il cesse de se former de l'eau par la réaction mutuelle du gaz et du sel. Après le refroidissement, ce sulfure est transparent et d'une très-belle couleur de vin rouge. Il contient trois fois et demie autant de soufre que le premier. Pendant sa formation, il se dépose toujours du soufre dans le tube qui conduit le gaz excédent, en même temps que de l'eau;

ce qui cesse d'avoir lieu quand la décomposition du sel est achevée. Il est clair d'après cela que la combinaison doit être définie, sans quoi tout le soufre du gaz décomposé s'unirait au potassium. Mais je ne déciderai pas la question de savoir si l'on doit la considérer comme un degré à part de sulfuration, ou seulement comme une combinaison de deux sulfures différens, par exemple, de bisulfure et de persulfure, dans une proportion telle que tous deux continssent la même quantité de potassium, sorte de composé dont d'autres métaux nous fourniront encore des exemples.

L'autre degré de sulfuration tient le milieu entre le quadrisulfure et le persulfure, et paraît être composé de ces deux-là, dans une telle proportion qu'ils contiennent aussi tous deux une égale quantité de potassium. On l'obtient en mêlant le quadrisulfure avec du soufre, et faisant doucement rougir le tout dans un courant de gaz sulfide hydrique, jusqu'à ce qu'il ne distille plus de soufre. Il contient quatre fois et demie autant de soufre que le sulfure potassique.

Ainsi nous avons sept degrés de sulfuration du potassium, dans lesquels le soufre est au métal comme 1, 2, 3, $3\frac{1}{2}$, 4, $4\frac{1}{2}$ et 5, ou comme 2, 4, 6, 7, 8, 9 et 10. On ignore encore si, dans la dernière série, les degrés correspondans à 3 et à 5 existent réellement ou non.

Quand on traite le sulfure de potassium par l'eau, ou il se dissout sans éprouver aucun changement, ou le potassium se convertit en potasse aux dépens de l'eau, et l'hydrogène s'unit au soufre, avec lequel il reste combiné à la potasse. J'ai déjà dit, à l'article des hydracides, que l'expérience ne nous fournit aucune donnée pour décider laquelle de ces deux hypothèses est l'expression de la vérité; mais j'ai donné la préférence à la première, suivant laquelle les hydracides sont décomposés par les bases salifiables, et par conséquent le sulfure de potassium se dissout dans l'eau sans se décomposer. Cette préférence paraît mieux justifiée ici qu'à l'égard de toute autre combinaison d'un hydracide; car, dans le cas contraire, nous serions obligés d'admettre autant

d'acides hydrosulfuriques que le potassium a de degrés de sulfuration, et tous les sulfures métalliques électronégatifs qui produisent, avec le sulfure potassique, un corps soluble dans l'eau, devraient également constituer alors autant d'hydracides particuliers, composés d'un métal électronégatif, de soufre et d'hydrogène. Nous évitons de semblables explications, dont l'exactitude n'est point encore prouvée, en admettant que les divers degrés de sulfuration du potassium sont solubles dans l'eau sans éprouver le moindre changement, et cette solubilité dans un liquide oxidé n'a rien qui répugne, puisque nous savons, par ce qui précède, que le sulfure de potassium peut être fondu, tant avec le sulfate qu'avec le carbonate potassiques. Il y a plus même : les expériences avec le chalumeau nous apprennent que de très-petites quantités de sulfure de potassium ou de sulfure de sodium peuvent, par la fusion, être unies au verre ordinaire, et lui communiquer leur couleur.

Le sulfure de potassium peut être produit tant par la fusion que par l'ébullition de l'hydrate potassique avec du soufre. Dans le premier cas, si l'on fait fondre de l'hydrate potassique cristallisé, à une douce chaleur, avec une quantité de soufre insuffisante pour le saturer, le soufre se dissout au milieu d'un dégagement de gaz. L'effervescence n'est occasionnée que par des vapeurs aqueuses qui s'échappent. Il se sépare une quantité d'un sel blanc, qui flotte à la surface de la masse fondue. Celle-ci est jaunâtre; mais, par le refroidissement, elle devient plus ou moins rouge, suivant que l'excès de potasse est plus ou moins considérable. Cette couleur indique, que dans ce cas c'est du sulfure potassique qui s'est formé, et que le soufre a décomposé la potasse, mais non point l'eau; car s'il s'était formé un sulfhydrate potassique, la masse fondue serait sans couleur. Le sel qui nage à la surface du mélange fondu est de l'hyposulfite potassique. Les expériences ont démontré qu'il ne se produit jamais de sulfite pendant la formation du sulfure de potassium.

Lorsqu'on fait bouillir du soufre avec une dissolution

de potasse caustique, il se dissout, la liqueur devient jaune, et elle contient un mélange d'hyposulfite potassique et de sulfure de potassium. La moindre quantité de soufre suffit pour colorer le liquide. Il paraît donc que quand on dissout le soufre dans une lessive de potasse avec excès d'alcali, ce n'est pas le sulfure potassique qui se forme, mais un degré supérieur de sulfuration, que l'on n'a point encore pu déterminer par des expériences. Si l'on fait bouillir la dissolution avec plus de soufre qu'elle n'en peut dissoudre, on obtient du persulfure de potassium; les trois quarts de la potasse se convertissent en sulfure, et un quart se combine avec une quantité d'acide hyposulfureux qui contient trois fois autant d'oxigène que l'alcali. Lorsqu'on verse une dissolution concentrée bouillante de ce sulfure de potassium dans un vase présentant une grande surface, elle se trouble beaucoup, et dépose du soufre, non pas parce qu'elle se refroidit, mais à cause de l'action de l'air, qui convertit une portion du sulfure de potassium en hyposulfite potassique, avec précipitation du soufre excédant. Si on laisse la liqueur se refroidir dans le vaisseau clos qui a servi à la préparer, elle n'y subit aucune altération. Il ne paraît pas, qu'on ait recherché, s'il est possible de l'amener à cristalliser en l'évaporant à l'abri du contact de l'air.

Le persulfure de potassium est soluble dans l'alcool. La dissolution peut dissoudre davantage de soufre par l'ébullition; mais on ignore si c'est, parce qu'il se forme alors un degré de sulfuration plus élevé, ou seulement en vertu de la faculté dissolvante qui appartient à l'alcool. Si l'on verse de l'eau dans cette dissolution saturée, elle se trouble, et du soufre s'en précipite.

Quand on expose à l'air une dissolution de sulfure de potassium dans l'eau, le potassium et le soufre s'oxident simultanément, de manière à produire de l'hyposulfite potassique, dans lequel l'acide et la base contiennent une égale quantité d'oxigène. Le sulfure potassique est le seul degré de sulfuration qui subisse cette décom-

Digitized by Google

position sans se troubler; tous les autres laissent précipiter le soufre excédant qu'ils contiennent. Tant que la dissolution conserve une teinte jaune, il ne se forme que de l'hyposulfite potassique; mais, à l'instant où le soufre se précipite, l'hyposulfite s'oxide et se convertit en sulfite; lequel à son tour se transforme bientôt en sulfate, la liqueur continuant toujours à rester neutre, parce que, dans ces trois sels neutres, la proportion relative de soufre et de potassium est la même.

Une dissolution alcoolique de sulfure de potassium renfermée dans un flacon imparfaitement bouché, se couvre à la surface d'hyposulfite potassique, en cristaux blancs, jusqu'à ce que l'alcool finisse par être tellement saturé de soufre mis à nu, qu'il n'en peut plus dissoudre davantage, époque à laquelle du soufre et de l'hyposulfite cristallisent ensemble. Si l'on a dissous le second ou le troisième sulfure de potassium dans de l'alcool très-fort, on obtient une grande quantité de sel cristallisé, avant même que le soufre commence à se séparer.

Phosphure de potassium. — Le potassium et le phosphore, chauffés ensemble dans le gaz nitrogène, le gaz hydrogène ou le vide, se combinent avec dégagement de lumière. Chauffé dans du gaz phosphure trihydrique, le potassium s'enflamme, brûle, et s'unit au phosphore, en laissant du gaz hydrogène pur. La combinaison, quand elle contient un excès de phosphore, a une teinte foncée de chocolat, sans éclat métallique. Quand on chauffe le phosphure de potassium dans un courant de gaz hydrogène, jusqu'à ce que tout le phosphore en excès ait été expulsé, le phosphure cristallise en se solidifiant, d'après H. Rose. Il bout au moment de la cristallisation, comme s'il se dégageait un gaz dans son intérieur, et ce phénomène reparaît chaque fois, qu'après l'avoir fait fondre on le laisse figer. Lorsque la masse est parfaitement refroidie, elle a l'éclat métallique et la couleur du cuivre du Japon. Suivant les proportions différentes de ses principes constituans,

Digitized by Google

le phosphure s'enflamme dès qu'on l'expose à l'air, à la température ordinaire; ou bien il exige pour cela, qu'on le fasse chauffer, et dans tous les cas il se convertit en phosphate. Il s'oxide dans l'eau, parfois avec explosion, et dégage un gaz phosphure d'hydrogène qui n'est point susceptible de s'enflammer spontanément; la dissolution contient de l'hypophosphite potassique, sans aucune trace de phosphate. On ne s'est point encore occupé de rechercher quelles sont les différentes proportions dans lesquelles le potassium peut se combiner avec le phosphore, non plus que les caractères qui distinguent chacune de ces diverses combinaisons. Si l'on traite du potassium, à une haute température, par de l'acide phosphorique vitrifié, on obtient, d'après Gay-Lussac et Thénard, une masse rouge qui paraît contenir un de ces composés. Mais on ne peut point obtenir de phosphure de potassium en traitant de l'hydrate potassique par du phosphore, parce qu'alors il se dégage du gaz phosphure trihydrique, et se forme de l'hypophosphite potassique.

Carbure de potassium. — J'ai dit qu'en distillant le potassium préparé d'après la méthode de Brunner, il restait dans la cornue un corps noir et charbonneux. Ce corps est probablement un percarbure de potassium. Quand on le jette dans l'eau, il se décompose avec effervescence. Si on se contente de l'humecter un peu, il s'enflamme et brûle. On peut le garantir du contact de l'air et de l'humidité atmosphérique, en versant de l'huile de pétrole dessus, avant de le retirer de la cornue. Si alors on le jette dans de l'eau, il tombe au fond, et dégage du gaz carbure d'hydrogène, qui le ramène mécaniquement à la surface. Le liquide se sature, tant de carbonate potassique, que de potasse combinée avec d'autres matières charbonneuses, et il reste du charbon non dissous. La matière noire et non métallique qui passe à la distillation lorsqu'on prépare le potassium d'après la méthode de Brunner, et qui contribue à obstruer le tuyau de dégagement, paraît également contenir un

Digitized by Google

carbure de potassium analogue. Cette masse se précipite au fond de l'eau, la décompose vivement, et s'enflamme lorsque le gaz qui s'en dégage l'a ramenée à la surface du liquide. La dissolution qui résulte de là est d'un jaune foncé et opaque; elle laisse du charbon pour résidu. Le potassium métallique obtenu par la méthode de Brunner, ne donne pas de carbonate potassique quand il s'oxide aux dépens de l'eau sans le concours de l'air, et le gaz hydrogène qui se dégage alors est parfaitement pur et exempt de tout carbone. Le charbon, combiné avec du potassium, qui reste après la dissolution, contracte donc une combinaison d'un autre genre pendant la dissolution.

Borure de potassium. — On ne sait pas bien positivement encore si ce composé existe ou non. Lorsqu'on réduit l'acide borique par le potassium, on obtient une masse brune, qui dégage du gaz hydrogène dès qu'elle est mise en contact avec l'eau. Il est probable que ce gaz doit naissance à une certaine quantité de potassium, que le bore a retenue.

Siliciure de potassium. — On l'obtient en réduisant l'acide silicique par le potassium. C'est une masse brune, affaissée, non métallique, qui décompose l'eau, en dégageant du gaz hydrogène et laissant de la silice. Si la combinaison contient du potassium en excès, on obtient une dissolution de silicate potassique, qui se forme par l'oxidation des deux radicaux, aux dépens de l'eau.

Alliages de potassium. — Le procédé le plus facile pour obtenir ces alliages, consiste à mêler exactement du surtartrate potassique avec un métal réduit en particules très-déliées, et à calciner fortement le mélange, pendant une ou plusieurs heures, dans un creuset imparfaitement luté. Plus le métal a de tendance à s'acidifier, mieux l'expérience réussit, et le composé qui en résulte est plus réfractaire, que chacun des deux métaux qui le constituent. L'opération réussit surtout avec l'antimoine, puis avec l'étain, le bismuth et le

plomb. Le tellurate potassique, traité par du charbon seul, donne du tellurure de potassium. La plupart des métaux peuvent être fondus directement avec le potassium, et ces alliages sont décomposés par l'eau, qui convertit le potassium en potasse, laissant l'autre métal sous forme spongieuse. Le potassium donne avec le mercure un amalgame susceptible de cristalliser, qui contient un et demi pour cent de potassium. Si l'on mêle une partie de potassium avec deux de mercure, en volumes, ou une partie du premier avec quarante-quatre du second, en poids, la combinaison s'opère avec un grand dégagement de chaleur; après le refroidissement, l'amalgame est dur, et a l'apparence de l'argent. Lorsque la quantité de mercure est à celle du potassium dans une proportion qui excède celle de 100 : 1, l'amalgame est liquide, mais on peut le concentrer en le distillant dans du gaz hydrogène. Cet amalgame se couvre, à l'air sec, d'une croûte crevassée, d'un gris brunâtre, qui est composée de sousoxide potassique et d'oxide mercureux. Lorsqu'on l'humecte avec de l'eau, celle-ci se décompose vivement; il se forme de la potasse et de l'oxide mercurique rouge, si l'amalgame contient beaucoup de potassium; sans quoi il ne se produit que de l'oxide mercureux. En jetant un amalgame de potassium dans de l'eau, il se forme de la potasse, avec dégagement de gaz hydrogène, et il reste du mercure pur. La combinaison de mercure et de potassium dissout d'autres métaux, et amalgame même la surface du fer et du platine, qui sont peu ou point attaqués par le mercure seul. Quant aux autres alliages que l'on connaît, j'en parlerai à l'occasion de chacun des métaux qui s'y trouvent combinés avec le potassium.

2. *Du sodium.*

La nature nous offre le sodium principalement à l'état de chlorure, auquel on donne le nom usuel de *sel marin* ou de *sel*, et qui se trouve non-seulement dissous dans les eaux de la mer en très-grande quantité, mais encore

Digitized by Google

déposé en couches dans certains terrains, d'où on le tire sous la dénomination de *sel gemme*.

Les procédés à l'aide desquels on extrait le sodium de l'hydrate sodique, sont parfaitement semblables à ceux qu'on suit pour l'extraction du potassium. Cependant il est moins facile de se le procurer par la décomposition de son hydrate dans un canon de fusil, attendu qu'il n'est point aussi volatil. Quoi qu'il en soit, cette méthode est la plus avantageuse, et Thénard a trouvé qu'en faisant fondre l'hydrate sodique avec une petite quantité d'hydrate potassique, avant d'en opérer la réduction, celle-ci s'exécute avec beaucoup plus de facilité. On extrait le potassium du produit, en mettant celui-ci, dans un vaisseau ouvert, sous une couche d'huile de térébenthine rectifiée ou de pétrole, qui dissout le potassium en peu de jours, et laisse le sodium doué de sa malléabilité ordinaire. Hermann assure qu'il est tout aussi facile, sinon même plus, d'obtenir le sodium, d'après la méthode de Brunner, au moyen du tartrate sodique et du charbon, que de se procurer le potassium, et qu'il n'est pas nécessaire pour cela d'ajouter de la potasse.

Le sodium est blanc et ressemble à l'argent. Il est plus mou et plus malléable que les autres métaux ordinaires. On le réduit en feuilles minces avec la plus grande facilité, et il conserve sa maléabillité jusqu'à ce qu'il soit au point d'entrer en fusion. Davy a trouvé sa pesanteur spécifique de 0,9348. Thénard et Gay-Lussac la portent à 0,972 à + 15 degrés. Il se ramollit à + 50 degrés, et à + 90 degrés il est parfaitement liquide; mais il ne se volatilise point à la chaleur, qui suffit ordinairement pour la fusion du verre.

A l'air, il s'oxide lentement et se couvre d'une croûte de soude. La chaleur active bien son oxidation, mais il ne prend feu que quand il est sur le point de rougir. En brûlant, il lance autour de lui des étincelles embrasées. A la surface de l'eau il s'oxide vivement, et se convertit en soude, mais sans s'enflammer, quoique parfois il lance des étincelles. Lorsqu'on l'arrose d'une

très-petite quantité d'eau, il s'échauffe facilement jusqu'au point de prendre feu. Son affinité pour l'oxigène est moindre que celle du potassium; mais il décompose la plupart des autres corps oxidés.

On lui connaît, comme au potassium, trois degrés d'oxidation :

1° *Sousoxide de sodium.* Il s'obtient de la même manière que celui de potassium, auquel il ressemble parfaitement, tant par son aspect que par ses propriétés. Probablement il ne contient que la moitié de l'oxigène qui constitue la soude.

2° La *soude* se rencontre moins fréquemment que la potasse dans la nature, où elle s'offre tantôt combinée avec de l'acide silicique, dans le règne minéral, tantôt unie à quelques matières organiques, dans le corps des animaux et des plantes. Tandis qu'on trouve la potasse surtout dans les plantes, c'est principalement dans les êtres organisés de nature animale qu'on rencontre la soude. J'ai déjà dit que les anciens chimistes la désignaient sous le nom d'*alcali minéral.* Les chimistes allemands et suédois l'appellent *natron*, réservant le nom de *soda* pour la soude du commerce; et c'est d'après cela qu'ils ont imposé la dénomination de *natrium* à son radical métallique.

On peut l'avoir, soit anhydre, soit à l'état d'hydrate.

La *soude anhydre* s'obtient de la même manière que la potasse anhydre, à laquelle elle ressemble aussi par son aspect. Mais elle est moins fusible et moins volatile; elle est composée de 74,42 parties de sodium, et 25,58 d'oxigène, c'est-à-dire que 100 parties de sodium en absorbent 34,372 d'oxigène pour la produire.

En décrivant l'*hydrate sodique*, je commencerai, comme j'ai fait pour celui de potasse, par indiquer les matières desquelles on a coutume de le retirer. On l'obtient particulièrement de certaines plantes, que l'on cultive à cet effet sur les bords de la mer. La plupart appartiennent aux genres *Salicornia* et *Salsola;* et les

Salsola Soda et *Salsola Kali* sont celles qu'on exploite de préférence. La soude y est combinée avec une matière végétale, et il est probable que la végétation la dégage du sel marin, dans lequel le sodium est uni au chlore. On en tire aussi de plusieurs espèces d'algues; mais elle est mêlée, dans ces sortes de végétaux, avec davantage de substances étrangères.

La cendre des plantes marines, qui, pendant la combustion, s'agglutine en gros morceaux, est fournie au commerce, sous le nom de *soude*, par le midi de l'Europe et les côtes septentrionales de l'Afrique. Elle contient, indépendamment du carbonate sodique, une certaine quantité de sulfure de sodium, du sulfate sodique, du sel marin, du carbonate et du sulfate potassiques, et une cendre terreuse insoluble. La cendre que l'on obtient des algues, et qu'on prépare surtout en France et en Hollande, est appelée *soude de varec*. Elle donne moins de soude que l'autre, et contient, non-seulement une grande quantité des substances étrangères dont je viens de parler, mais encore de l'iodure sodique. On retire la soude pure, de l'une et de l'autre, par des procédés semblables à ceux qui servent pour la purification de la potasse; avec cette différence, toutefois, que la lessive, lorsqu'elle ne fournit plus de cristaux de sels étrangers à la température ordinaire de l'air, donne ensuite de gros cristaux réguliers de carbonate sodique, quand on l'expose à un froid de zéro ou de quelques degrés au-dessus. La liqueur incristallisable qui reste, est soumise à une nouvelle évaporation; après quoi des sels étrangers se déposent de nouveau par le refroidissement, et ensuite la lessive donne encore des cristaux de carbonate, lorsqu'on l'expose à une température plus basse. On continue ainsi jusqu'à ce qu'elle ne fournisse plus de carbonate sodique. Ce sel cristallisé est plus pur que la potasse purifiée de la même manière. Cependant il faut le redissoudre et faire cristalliser encore plusieurs fois, quand on veut l'avoir parfaitement pur. On le réduit à l'état de soude caustique par le même

procédé que la potasse; mais une partie de sel desséché sur le feu, exige deux parties de chaux.

On obtient aussi de l'hydrate sodique en décomposant le sulfate sodique (sel de Glauber) par la potasse caustique pure. 1000 parties de sel de Glauber en cristaux limpides exigent 254 parties de potasse caustique fondue, pour se décomposer complètement. Dans cette opération, la potasse se combine avec l'acide sulfurique, et produit un sel moins soluble, qui cristallise sans difficulté, après une évaporation suffisante. La soude caustique dans la dissolution de laquelle il ne se forme plus de cristaux de sulfate potassique, en contient cependant encore une petite quantité, dont on la débarrasse en l'évaporant jusqu'à consistance de miel, et la faisant dissoudre dans l'alcool, qui laisse le sulfate sans l'attaquer. On ajoute un peu d'eau à la dissolution alcoolique, on en retire l'alcool par la distillation, et l'on évapore le résidu jusqu'à siccité dans un vase d'argent ou de fer poli. Il est bon, dans cette opération, d'employer un léger excès de sulfate sodique, parce qu'autrement la soude caustique pourrait contenir un peu de potasse caustique.

La soude diffère si peu de la potasse, quant à ses caractères, que tout ce que j'ai dit de cette dernière s'applique également à elle. On ne peut point la débarrasser de l'eau par la fusion; mais elle forme un hydrate qui contient 22 $\frac{1}{3}$ pour cent d'eau. Elle se dissout tant dans l'alcool que dans l'eau, et sa dissolution aqueuse est susceptible de cristalliser. Cependant ses cristaux sont un peu plus altérables et absorbent plus rapidement l'acide carbonique de l'air. La soude caustique sèche, qu'on laisse exposée à l'air, s'humecte d'abord; mais elle redevient sèche au bout de quelques jours, effet qui n'a lieu, pour la potasse, qu'au bout de quelques mois. Cette différence tient à ce que la soude produit, avec l'acide carbonique, un sel sec et efflorescent; tandis que celui auquel la potasse donne lieu est, au contraire, déliquescent.

Digitized by Google

Comme il est d'un grand intérêt de pouvoir déterminer, sans recourir à l'évaporation, la quantité de soude anhydre que contient une dissolution de cet alcali, je transcris ici la table suivante dressée par Dalton :

PESANTEUR spécifique de la dissolution.	QUANTITÉ d'alcali qu'elle contient sur cent.	PESANTEUR spécifique de la dissolution.	QUANTITÉ d'alcali qu'elle contient sur cent.
2,00	77,8	1,40	29,0
1,85	63,0	1,36	26,0
1,72	53,8	1,32	23,0
1,63	46,6	1,29	19,0
1,56	41,2	1,23	16,0
1,50	36,8	1,18	13,0
1,47	34,0	1,12	9,0
1,44	31,0	1,06	4,7

3° On obtient le *suroxide de sodium* en faisant chauffer du sodium jusqu'au rouge, sur une plaque d'argent ou de chlorure sodique fondu; mais on ne peut pas l'obtenir par la fusion avec du nitrate sodique. Il a une teinte de jaune-verdâtre sale, et n'entre pas aussi facilement en fusion que celui du potassium, dont il se rapproche d'ailleurs par ses propriétés. Le sodium y est combiné avec une fois et demie autant d'oxigène qu'il en contient dans la soude, c'est-à-dire que, pour le produire, 100 parties du métal se combinent avec 51,558 parties d'oxigène.

Le sodium se comporte de même que le potassium avec le soufre, le phosphore et les métaux.

On peut obtenir le sulfure sodique par la voie humide, en suivant la méthode que j'ai tracée pour le sulfure potassique. Quand il a été suffisamment concentré, il cristallise en prismes droits à quatre pans, terminés par quatre facettes. Sa saveur et ses propriétes sont les mêmes que celles du sulfure potassique. Les cristaux

entrent aisément en fusion, et quand l'eau de cristallisation est dissipée, le sulfure sodique reste sous la forme d'une masse saline blanche. Lorsqu'on la calcine, elle prend une teinte jaunâtre, qui tient à ce que, le sodium s'oxidant en partie, le soufre se rejette sur une autre partie du sulfure, et produit un degré de sulfuration plus élevé. Exposés à l'air, les cristaux de sulfure sodique s'humectent à leur surface, mais tardent si peu à se convertir en hyposulfite sodique, qu'ils n'ont pas le temps de tomber en déliquescence. Ils sont beaucoup moins solubles dans l'alcool que dans l'eau, et l'on peut se servir de ce liquide pour les laver. L'alcool précipite même le sulfure sodique, sous forme solide, de sa dissolution aqueuse concentrée, mais il redissout le précipité quand on en verse une grande quantité.

Le sodium est dissous en plus grande quantité que le potassium par le mercure. Il se développe pendant la combinaisun tant de chaleur, qu'il en résulte du feu. Serullas dit, qu'en projetant un peu de sodium avec quelque force sur du mercure, le premier est lancé hors du vase avec explosion et dégagement de lumière. Combiné avec le potassium, il est plus volatil et plus fusible, que quand il se trouve seul. Une partie de potassium et trois à dix de sodium donnent un alliage qui est liquide à zéro; mais qui, refroidi par de la glace, cristallise et devient cassant. En général, cet alliage, dans quelques proportions qu'il soit établi, est cassant, argentin et cristallin. La combinaison de dix parties de potassium avec une de sodium surnage l'huile de pétrole distillée. Quand on prépare le sodium, on observe le moment où le mélange métallique, plongé dans l'huile de térébenthine, devient malléable, et on le renferme de suite dans des vaisseaux clos, sous une couche d'huile de pétrole, parce qu'alors tout le potassium qui s'y trouvait contenu est oxidé.

3. *Du lithium.*

On obtient ce métal, en réduisant l'hydrate lithique

Digitized by Google

par l'action de la pile électrique. D'après les recherches de Davy, il ressemble au sodium. On parvient difficilement à l'amalgamer avec le mercure, quand on emploie celui-ci comme conducteur négatif, et l'on n'a point encore essayé s'il pouvait être réduit par le fer ou le charbon, comme le potassium et le sodium.

Nous ne lui connaissons qu'un seul degré d'oxidation, qui est l'alcali désigné sous le nom de *lithine*.

La lithine a été découverte, en 1817, par Aug. Arfwedson, dans l'analyse de quelques minéraux provenant de la mine de fer d'Utö (d'Outeu), tels que le pétalite, le triphane, la tourmaline apyre. On l'a trouvée depuis, mais toujours comme une grande rareté, dans l'anblygonite, le lépidolite (espèce de mica), et même quelques eaux minérales de la Bohême. Son nom est dérivé du mot grec *litheios* (de pierre), de ce qu'on la rencontre exclusivement dans le règne minéral.

Le pétalite et le triphane sont tous deux des silicates doubles aluminico-lithiques : le premier contient 5,76, et le second 8,85 pour cent de lithine.

On extrait la lithine de ces minéraux (indépendamment de la méthode analytique ordinaire, qui consiste à les calciner avec du carbonate barytique), en les réduisant en poudre très-fine dans un mortier de pierre dure, puis les lavant par suspension et décantation, pour n'en enlever que les parties les plus fines, mêlant bien celles-ci avec le double de leur poids de chaux caustique, et exposant le mélange à une violente chaleur rouge. La masse calcinée est dissoute ensuite dans l'acide hydrochlorique; après quoi on y ajoute de l'acide sulfurique, pour saturer la chaux, et on l'évapore à siccité. Si elle contenait un excès d'acide sulfurique, on l'en débarrasserait par la chaleur. La masse gypseuse étant sèche, on la concasse, et on la fait digérer dans de l'eau. Celle-ci dissout du sulfate lithique, avec du sulfate aluminique et un peu de gypse. On met la liqueur en digestion avec du carbonate calcique (craie), pour précipiter l'alumine, et l'on sépare la chaux, qui reste dans la liqueur, par le moyen

de l'oxalate ammonique. On filtre, on évapore à siccité, et on calcine le sel, qui est du sulfate lithique. Pour en extraire la lithine, on le dissout dans de l'eau, et on le précipite par l'acétate barytique (ou bien par l'acétate plombique); puis on évapore l'acétate à siccité, et on le calcine jusqu'à ce que l'acide acétique soit détruit. Il reste du carbonate lithique, mêlé avec du carbonate barytique, provenant de l'excès de l'acétate barytique qu'on a ajouté. Si l'on se sert de l'acétate plombique pour opérer la précipitation, il faut recourir au gaz sulfide hydrique, ou au carbonate ammonique, pour débarrasser la liqueur, après l'avoir filtrée, du sel de plomb qu'on y a mis en excès.

Un autre procédé, plus compliqué, pour préparer la lithine, consiste à calciner le triphane avec de la potasse; puis à dissoudre la masse dans de l'acide nitrique exempt d'acide hydrochlorique, à évaporer la liqueur jusqu'à consistance de gelée, et à dessécher ensuite complètement cette dernière. L'alumine et la chaux sont précipitées par le moyen du carbonate ammonique; on évapore ensuite le sel jusqu'à siccité, et on le fait détonner avec de la poudre de charbon. Alors on extrait le carbonate potassique à l'aide de l'eau; le carbonate lithique, qui est moins soluble, reste; ou bien, si tout est dissous ensemble, on peut séparer ensuite le carbonate lithique, sous forme solide, en évaporant la liqueur. Pour débarrasser le carbonate lithique de toute potasse, il faut, d'après Hermann, le dissoudre dans l'acide hydrochlorique, et précipiter la dissolution concentrée, par le carbonate ammonique ou sodique. Le précipité est du carbonate lithique pur, que l'on lave avec un peu d'eau, pour enlever l'eau-mère adhérente.

Les caractères de cet alcali sont les suivans. A l'état de carbonate, il est très-peu soluble; pour le dissoudre dans l'eau, il faut, après l'avoir réduit en poudre fine, le faire bouillir avec une grande quantité de ce liquide.

La dissolution a une saveur et des réactions fortement

Digitized by Google

alcalines. Si on la fait bouillir avec de l'hydrate calcique, on obtient la *lithine caustique*, qui a la même saveur brûlante que la soude et la potasse caustiques. Après l'évaporation de la dissolution, il reste une masse saline, qui est de l'*hydrate lithique*, et qui fond déjà au rouge naissant. Après le refroidissement, cet hydrate a une cassure cristalline. Il n'attire point l'humidité de l'air. L'eau n'en dissout qu'une petite quantité; il y est cependant plus soluble que le carbonate.

La lithine, soit à l'état caustique, soit à celui de carbonate, demande à être fondue dans un creuset d'argent, parce que le platine est fortement attaqué même par le carbonate lithique; de manière que la présence de ce dernier se décèle ordinairement, en ce que le creuset de platine paraît terni et noirâtre, au-dessus de la masse fondue, par suite de l'oxidation qu'il subit, dans l'endroit où il est en contact avec l'air.

On ne connaît point encore la lithine à l'état anhydre. Les données sur sa composition diffèrent. Arfwedson, Gmelin et Stromeyer ont trouvé, qu'elle renfermait environ 56 pour cent de métal, et 44 pour cent d'oxigène. Mais, d'après des essais postérieurs, faits par R. Hermann à Moscow, la quantité d'oxigène, qu'elle contient, est beaucoup plus grande. Il résulte des expériences de ce chimiste, qu'elle est composée de 43,2 de métal et 56,8 d'oxigène. Hermann m'ayant envoyé du carbonate lithique, qu'il avait purifié, pour vérifier sa donnée, j'ai trouvé la proportion d'oxigène un peu moins forte que lui, savoir de 55,154 pour 44,846 de métal. D'après cela 100 parties de lithium se combinent avec 123 d'oxigène, pour produire la lithine, qui de toutes les bases salifiables est la plus riche en oxigène. La différence de ces résultats, avec ceux obtenus antérieurement, paraît tenir à ce qu'on avait employé de la lithine contenant de la potasse, que Hermann a éliminée, en précipitant le chlorure lithique par le carbonate ammonique.

L'hydrate lithique n'a point été analysé.

Digitized by Google

Le lithium se comporte avec le soufre de la même manière que le potassium et le sodium. Le *sulfure lithique* est pyrophorique à un très-haut degré, quand on l'obtient en réduisant le sulfate lithique avec un excès de charbon.

4. *De l'ammonium.*

Le métal qui va être décrit n'est point un corps simple. C'est, au contraire, un corps composé; mais il possède à un haut degré les propriétés des métaux alcalins, dont il se rapproche sous tous les rapports, jusqu'aux sels qu'il produit, et qui prennent la même forme que ceux du potassium, ou sont, comme on dit, isomorphes avec ces derniers. Ainsi donc, quand on s'occupe principalement des propriétés des corps, on ne peut mieux placer l'ammonium qu'auprès des métaux alcaligènes, à la série desquels, comme j'en ai déjà fait la remarque, il n'appartient pas moins que le cyanogène à celle des corps halogènes, quoiqu'il soit composé et que tous ses congénères soient simples.

Après que Davy eut réduit les alcalis fixes, et constaté qu'ils contiennent de l'oxigène, il essaya de découvrir aussi cet élément dans l'ammoniaque. D'abord il crut réellement avoir trouvé que le gaz ammoniaque, décomposé, à la manière ordinaire, par l'étincelle électrique, donnait une quantité d'oxigène qu'il estimait à environ 0,1 du poids de l'ammoniaque. Mais Henry et A. Berthollet ont démontré, par les expériences les plus exactes, que le gaz ammoniaque anhydre, traité de cette manière, donne seulement du gaz hydrogène et du gaz nitrogène, dont le poids correspond parfaitement à celui de l'alcali décomposé.

Dans les expériences que je fis avec M. de Pontin, immédiatement après la découverte de la composition des alcalis fixes, afin de constater ce fait important, nous avions une pile trop faible pour qu'elle pût agir sur de la potasse fondue et humectée. En conséquence, nous employâmes du mercure comme conducteur négatif,

Digitized by Google

et dès-lors la décomposition s'opéra facilement. Nous essayâmes ensuite d'appliquer aussi cette méthode à l'ammoniaque, dont nous présumions la composition analogue à celle des alcalis fixes, et notre conjecture fut confirmée, c'est-à-dire qu'un corps métallique se déposa également dans le mercure. L'ammoniaque fut décomposée ainsi avec beaucoup plus de facilité que la potasse et la soude. Des expériences pareilles aux nôtres furent faites à la même époque, dans d'autres pays, par Seebeck, Trommsdorf et plusieurs autres.

On met un peu de mercure au fond d'une capsule de verre ouverte et l'on y plonge un fil de fer ou de platine qui communique avec le pôle négatif de la pile : on verse sur ce métal de l'ammoniaque caustique concentrée, dans laquelle on plonge un fil de platine communiquant avec le pôle positif, de manière qu'il soit à une ligne de distance du mercure. Dans les premiers momens, il n'y a que le fil positif qui donne du gaz; mais bientôt des bulles commencent à se dégager aussi du mercure, celui-ci se gonfle, devient peu à peu épais comme du beurre, prend une couleur de blanc d'argent, et augmente cinq ou six fois de volume. A cette époque, l'amalgame n'estplus liquide, et lorsqu'on l'enlève il se convertit rapidement et avec dégagement d'hydrogène en ammoniaque, tandis que le mercure revient à son volume primitif. Ce phénomène paraît devoir s'expliquer de la même manière que la décomposition des alcalis fixes, qui a lieu dans les mêmes circonstances, et il faut alors admettre qu'un corps métallique est combiné avec le mercure. Je donne à ce métal le nom d'*ammonium*.

Si l'on prend un morceau de sel ammoniac, qu'on y creuse un trou, qu'on humecte cette cavité avec un peu d'eau, et qu'on y place un globule de mercure communiquant, par un fil de platine, avec le pôle négatif de la pile, pendant qu'un autre fil de platine provenant du pôle opposé, plonge dans le sel humide, et si l'on rapproche ce dernier autant que possible du mercure, sans cependant le mettre en contact avec lui, on voit le glo-

bule grossir tellement, qu'il emplit peu à peu la cavité entière, et qu'il finit même par la dépasser de beaucoup. On peut obtenir ainsi une grande quantité de cet amalgame à l'état sec.

Si l'on essaie de décomposer l'ammoniaque sans le secours du mercure, on n'obtient que du gaz hydrogène et du gaz nitrogène; mais il suffit que l'extrémité du fil négatif soit amalgamée avec une couche très-mince de mercure (1), pour que de l'ammonium s'y dépose en prenant la forme d'une arborisation cristalline, de couleur plombée, semblable à celle qui se forme dans la réduction des sels de plomb, et qui augmente de volume, jusqu'à ce qu'elle ait acquis assez de légèreté pour se détacher du fil et gagner la surface du liquide, où elle ne tarde pas à se convertir en ammoniaque, avec dégagement de gaz, laissant un petit globule mercuriel, qui souvent n'a pas un deux-centième du volume apparent de l'amalgame.

L'ammoniaque est réduite aussi par l'amalgame de potassium sans le concours de l'electricité. Il faut pour cela mêler cet amalgame avec la poudre d'un sel ammonique humide; ou le plonger, soit dans la dissolution d'un de ces sels, soit dans de l'ammoniaque caustique. On peut alors, si l'on opère dans des vaisseaux clos, obtenir un amalgame tellement imprégné d'ammonium, qu'il surnage la liqueur. La manière la plus élégante de préparer l'amalgame d'ammonium, consiste à creuser une cavité dans un morceau de sel ammoniac, à en humecter légèrement la face interne, et à y déposer ensuite une goutte d'amalgame de potassium; l'amalgame d'ammonium ne tarde pas à s'élever au-dessus de la cavité.

On n'est point encore parvenu à obtenir l'ammonium,

---

(1) C'est ce qu'on obtient, quand le fil est de fer ou de platine, en plongeant son extrémité dans de l'amalgame de potassium, et essuyant ensuite tout le mercure qui y adhère légèrement.

soit seul, soit combiné avec un métal autre que le mercure; et l'amalgame produit par l'action de l'électricité dure si peu, après qu'il ne fait plus partie de la chaîne électrique, qu'on ne peut point le soumettre à des expériences satisfaisantes. Cet amalgame, agité dans de l'air atmosphérique sec, donne du gaz hydrogène et du gaz ammoniaque, qui s'en dégagent aussi quand on le plonge dans de l'éther, du pétrole et du chlore. Quand on détache du sel ammoniac, l'amalgame qu'on obtient par la réduction de ce sel en poudre au moyen de l'amalgame de potassium, et qu'on le met dans un vase plein de gaz hydrogène, on peut le conserver, même à une température assez élevée, parce que la présence du potassium paraît rendre les principes constituans de l'ammonium plus faciles à retenir unis.

Ainsi, nous ne connaissons jusqu'à présent l'ammonium, que combiné avec du mercure, à l'état d'amalgame. Lorsque cet amalgame est saturé, il a une couleur gris de plomb; il est cristallin, plus léger que l'eau, et se décompose à la surface de la liqueur, en dégageant de la chaleur et des vapeurs, quand il contient beaucoup d'ammonium. Moins chargé de ce métal, il a la consistance du beurre, avec une couleur argentine; il n'est point liquide, et se laisse pétrir; il cristallise en cubes, lorsqu'on abaisse sa température jusqu'au point de congélation; il ne s'amalgame, ni avec le fer, ni avec le platine, et dégage, pendant sa conversion en alcali, du gaz hydrogène, qui s'élève à la moitié du volume que l'amalgame perd quand l'alcali se reproduit. Davy a trouvé qu'il contenait $\frac{1}{12000}$ de son poids d'ammonium; Thénard et Gay-Lussac disent, au contraire, que le poids du mercure a augmenté de $\frac{1}{1800}$; mais ni l'une ni l'autre de ces assertions ne peut être considérée comme exacte. L'éther et l'alcool le décomposent avec plus de rapidité que l'eau : du gaz hydrogène s'en dégage, et de l'ammoniaque se dissout dans la liqueur. J'essaierai plus loin d'expliquer comment, dans ce cas, l'alcali peut se produire aux dépens du métal.

L'*ammoniaque* est un alcali qui tire son nom du sel ammoniac, dont on se sert ordinairement pour l'obtenir, et que l'on prépara d'abord en Libye, dans la province appelée Ammonie, ce qui lui a valu la dénomination par laquelle on le désigne.

Cet alcali se rencontre dans divers volcans, à l'état de sel ammoniac. Il se forme dans la nature inorganique presque toutes les fois que pendant l'oxidation d'un corps, l'eau et l'air agissent ensemble sur ce dernier, par exemple, d'après les expériences de Chevallier, quand on expose de la limaille de fer humide à l'air; ou, suivant celles de Faraday, lorsque diverses substances contenant de l'oxigène viennent à être décomposées par le moyen du potassium. On le trouve en quantités très-petites, mais cependant susceptibles d'être recueillies, dans les oxides de fer natifs, dans les argiles et dans quelques autres minéraux. Dans la nature organique, il est produit, en petite quantité, tant par des substances dépourvues de nitrogène, lorsqu'elles s'oxident aux dépens de l'air, que par les matières contenant du nitrogène, quand, soustraites à l'action de l'air, elles se putréfient ou subissent l'influence d'une température élevée. Il s'en forme aussi, non-seulement quelquefois par l'action vitale des plantes et des animaux, ou quand des matières animales pourrissent, mais encore quand on traite des substances animales, soit par d'autres alcalis, soit par des terres alcalines.

On obtient l'ammoniaque, presque exclusivement, par la distillation des matières organiques, surtout de nature animale. Mais, préparée ainsi, elle est fort impure, comme je le dirai en traitant du sel ammoniac, et sert principalement à la fabrication de ce sel.

A la température ordinaire, l'ammoniaque ne peut exister seule que sous forme gazeuse; mais l'eau la dissout facilement, et on peut par ce moyen l'obtenir sous forme liquide.

Lorsqu'on veut se procurer l'ammoniaque gazeuse, on mêle une partie de sel ammoniac réduit en poudre

fine avec deux parties de chaux vive, également pulvérisée, dans un appareil semblable à celui qui est représenté fig. 1, pl. III. On fait chauffer doucement la cornue sur un feu de charbon, et l'on recueille sur le mercure le gaz qui se dégage. La théorie de ce qui a lieu dans cette opération exigeant que l'on connaisse la nature tant de l'alcali que du métal, je me contenterai de faire remarquer ici que la chaux, qui est une base plus forte, chasse l'ammoniaque et prend sa place. Il se dégage en même temps une certaine quantité d'eau, que l'on considérait autrefois comme eau de cristallisation du sel ammoniac. C'est pourquoi, lorsqu'on veut avoir le gaz parfaitement exempt d'humidité, il faut, arrêter l'opération dès qu'il commence à paraître de l'eau dans le col de la cornue, ou placer, entre ce col et le tube de dégagement, un autre tube rempli d'hydrate potassique cassé en petits morceaux; (le chlorure calcique, dont on se sert ordinairement pour dessécher les gaz, absorbe l'ammoniaque).

Le gaz ammoniaque ainsi obtenu appartient à la classe des gaz coërcibles. Il suffit déjà d'une température de —40 degrés, sans aucune compression, pour le condenser en un liquide incolore, qui entre en ébullition à quelques degrés au-dessus, et reprend la forme gazeuse. A + 10 degrés, ce gaz peut être condensé par une pression correspondante, d'après Faraday, à celle de six atmosphères et demie.

Le procédé suivant est celui à l'aide duquel on condense le plus facilement le gaz ammoniaque. On fait absorber ce gaz par du chlorure argentique; il en résulte un sel double solide, que l'on introduit dans un tube semblable à celui dont j'ai parlé en traitant de la condensation du cyanogène, et dont on ferme sur-le-champ l'ouverture à la lampe. Après que ce tube s'est refroidi, on le plonge dans de la glace, puis on en fait chauffer doucement l'extrémité qui contient le sel double. A + 38 degrés, celui-ci fond; quelques degrés au-dessus, il entre en

ébullition, et laisse dégager son ammoniaque, qui se condense dans le bout refroidi.

L'ammoniaque ainsi condensée est un liquide incolore, très-coulant, qui réfracte la lumière avec plus de force que l'eau, et dont la pesanteur spécifique est d'environ 0,76. En observant le tube qui la renferme, on voit, au bout de quelque temps, l'extrémité qui avait été chauffée d'abord, s'échauffer de nouveau jusqu'à + 38 degrés; tandis que l'ammoniaque entre en ébullition à l'autre extrémité, et y produit un froid considérable. Cet effet dure jusqu'à ce que le chlorure argentique ait repris toute l'ammoniaque, et reproduit ainsi le même sel double qui existait avant l'expérience.

Le gaz ammoniaque réagit sur les couleurs végétales de la même manière que les dissolutions des alcalis précédens. Si l'on y introduit du papier réactif bien sec, le papier subit la réaction propre à sa couleur. Il a une odeur vive et piquante, suffoque les animaux et éteint le feu. Une bougie allumée qu'on y plonge s'éteint, mais un peu auparavant elle jette une grande flamme jaunâtre, due à une petite quantité de gaz ammoniaque, qui brûle avec elle. Quand ce gaz s'écoule d'un tube très-mince, on peut l'enflammer dans le gaz oxigène, et il y brûle avec une petite flamme jaune.

La pesanteur spécifique de ce gaz, comparée à celle de l'air, est de 0,5912. Son pouvoir réfringent est à celui de l'air :: 2,16851 : 1,000. Considéré d'une manière absolue, il est de 0,000762349. Le gaz est absorbé rapidement par l'eau, même congelée. Si on le met en contact avec un peu de glace ou de neige, il est absorbé à l'instant même, la neige se fond, et du froid se produit, parce que la liquéfaction de la neige exige plus de calorique que le gaz n'en dégage quand il se condense.

Pour préparer l'ammoniaque caustique liquide, on prend une cornue tubulée de verre, de grès ou de fer, on la garnit d'un tube de sûreté, et l'on y introduit un mé-

lange d'une partie de sel ammoniac et deux de chaux vive, tous deux en poudre fine. On lute ensuite à la cornue un récipinet de verre tubulé, dont la tubulure est tirée en un long tuyau recourbé, comme l'indique la fig. 1, pl. IV. Ce tuyau plonge jusqu'au fond d'un flacon à moitié rempli d'eau distillée pure, et qu'on a soin de rafraîchir, pendant toute la durée de l'opération, en l'entourant, soit de glace ou de neige, soit, à défaut de ces substances, d'eau de source fraîche, que l'on renouvelle souvent. On peut fermer l'ouverture du flacon avec un bouchon de liége, à travers lequel on fait passer le tuyau de verre; mais il ne doit pas être clos hermétiquement. On place la cornue sur un bain de sable, et on l'expose à une chaleur graduellement augmentée, jusqu'à ce que, son fond étant rouge, il ne passe plus aucune bulle de gaz, par le tube, dans le flacon. Le gaz ammoniaque entraîne d'abord avec lui l'air atmosphérique contenu dans l'appareil, de manière qu'ordinairement il se perd un peu d'ammoniaque; mais la plus grande partie est absorbée par l'eau. Ensuite, les bulles qui traversent l'eau du flacon deviennent de moins en moins nombreuses, à mesure que la quantité d'air mêlée au gaz diminue, et plus tard elles sont absorbées par l'eau avec un bruit particulier. Quoi qu'il en soit, il reste ordinairement encore une petite quantité d'air, qui gagne la surface de l'eau après l'absorption de chaque bulle. Le flacon s'échauffe, et sans la précaution qu'on a de le refraîchir sans cesse, une partie du gaz ammoniaque que l'eau a dissous s'en dégagerait de nouveau. Plus on peut le tenir froid, et plus le liquide qu'il renferme absorbe de gaz. Sur la fin, les bulles commencent à traverser l'eau sans être dissoutes: c'est une preuve que l'eau est saturée. Alors elle a doublé environ de volume. On enlève le flacon, que l'on remplace par un autre.

Une livre de sel ammoniac donne assez de gaz pour porter au plus haut degré de saturation, deux tiers de livre à peu près d'eau à 0 degré. En général, on obtient

une dissolution assez forte quand on prend une livre de sel par livre d'eau. Quelques auteurs indiquent une livre et demie d'eau; mais cette proportion est trop considérable. On conserve la liqueur dans un flacon bouché à l'émeri. Ce qui reste dans la cornue est un mélange de chlorure calcique et de chaux vive. Comme le premier de ces corps est d'un usage fréquent, on l'enlève en lessivant la masse avec de l'eau, et faisant évaporer la liqueur jusqu'à siccité.

On prépare aussi l'ammoniaque caustique par la distillation dans des cylindres de fonte, d'où le gaz est conduit, par un tuyau, dans un récipient tubulé en verre, où il dépose l'eau qui s'est dégagée pendant l'opération; après quoi la tubulure de ce récipient le conduit, comme précédemment, dans un flacon plein d'eau distillée. On évite ainsi les frais de cornues en verre, qui peuvent rarement servir plus d'une fois.

L'ammoniaque liquide, ou la dissolution d'ammoniaque dans l'eau, a l'odeur pénétrante et particulière du gaz, assez connue par différentes préparations pharmaceutiques, tels que l'esprit de sel ammoniac, etc. Elle a une saveur âcre et lixivielle, et exerce une action vésicante sur la langue et la peau. Quand on la refroidit rapidement jusqu'à —40 degrés, elle se prend en une masse gélatineuse et non transparente; mais si l'on abaisse lentement la température jusqu'au même degré, elle cristallise en longues aiguilles ayant le brillant de la soie. Il est à présumer que ces cristaux correspondent à l'hydrate cristallisé d'un alcali fixe.

Lorsque sa pesanteur spécifique est d'environ 0,91, elle entre en ébullition à +45 degrés, et le gaz s'en dégage. Mais ce degré d'ébullition monte de plus en plus, à mesure que l'air au-dessus de la surface du liquide se sature de gaz ammoniaque, et que l'eau elle-même contient moins de ce dernier. De même aussi la dissolution bout à moins de +45 degrés, quand sa pesanteur spécifique est au-dessous de 0,91. D'après les expériences de Dalton, une eau parfaitement saturée

de gaz ammoniaque au degré de congélation, entre déjà en ébullition à + 10 degrés.

L'ammoniaque liquide est plus légère que l'eau, et d'autant plus légère qu'elle est plus chargée d'alcali. Il est difficile de déterminer la quantité d'ammoniaque anhydre qu'elle contient, et les données qu'on possède à cet égard présentent de très-grandes différences. Celles sur lesquelles on peut le plus compter sont les suivantes, dues à H. Davy (1) :

PESANTEUR spécifique de la dissolution.	AMMONIAQUE.	PESANTEUR spécifique de la dissolution.	AMMONIAQUE.
0,8720*	32, 5	0,9476	13,46
0,8875	29,25	0,9513	12,40
0,9000	26,00	0,9545	11,56
0,9054*	25,37	0,9597	10,82
0,9166	22,07	0,9619	10,17
0,9255	19,54	0,9619	9,60
0,9326	17,52	0,9692*	9,50
0,9385	15,88	0,9639	9,09
0,9435	14,53	0,9713	7,17

Scheele observa le premier que l'ammoniaque est très-facile à décomposer, et qu'il se produit alors du gaz hydrogène et du gaz nitrogène. Cette donnée fut confirmée plus tard par Berthollet, qui détermina d'une manière assez exacte les proportions respectives des deux gaz. La manière la plus ordinaire de décomposer l'ammoniaque consiste à y faire passer des étincelles électriques. Chaque étincelle décompose une petite quantité du gaz, et son volume en est augmenté. Mais plus il s'en décompose, et plus la décomposition du reste devient difficile; en sorte qu'on ne parviendra peut-être

(1) Les nombres marqués d'un astérisque ont été trouvés par des expériences, et ont servi à calculer les autres.

Digitized by Google

jamais à séparer ainsi totalement ses élémens. Cependant on a trouvé que la portion décomposée doublait exactement de volume : de manière, par exemple, que 100 pouces cubes de gaz ammoniaque donnent 200 pouces cubes d'un mélange composé de 150 pouces cubes d'hydrogène et 50 de nitrogène. D'après cela, l'ammoniaque contient en poids 82,544 parties de nitrogène, et 17,456 d'hydrogène. On a beaucoup discuté sur l'exactitude de ces données, et des chimistes très-dignes de foi ont assuré qu'on ne pouvait pas obtenir, de 100 pouces cubes de gaz ammoniaque, plus de 133 pouces cubes d'hydrogène et 47 de nitrogène. Mais une circonstance qui parle en faveur du premier nombre, c'est que si l'on réduit par la pensée 150 pouces cubes de gaz hydrogène et 50 de gaz nitrogène à moitié de leur volume primitif, de manière que, réunis, ils n'occupent plus que 100 pouces cubes, leur pesanteur spécifique se trouve alors être de 0,5912. Or, en pesant immédiatement le gaz ammoniaque, on a trouvé que sa pesanteur spécifique est entre 0,590 et 0,5967. D'ailleurs ce point a été mis hors de doute, dans ces derniers temps, soit par des expériences plus exactes avec l'étincelle électrique, soit par la combustion du gaz ammoniaque avec le gaz oxide nitreux, au moyen de la même étincelle.

Quand on fait passer le gaz ammoniaque à travers un tube rouge, la chaleur le décompose. Si le tube est large, une grande partie du gaz le traverse sans subir d'altération. Thénard a trouvé qu'en mettant dans ce tube du fil de fer, de cuivre, d'or, d'argent ou de platine, le gaz se décomposait plus facilement et d'une manière plus complète que quand le tube était vide. Tous les métaux n'exercent pas sur lui cette faculté décomposante au même degré. Il suffit d'une chaleur modérée pour que le fer le décompose complètement et instantanément; tandis que le platine, même à une température fort élevée, laisse passer une grande partie du gaz sans agir sur lui. Certains métaux éprouvent quelque changement

Digitized by Google

dans cette opération. Le fer devient cassant et moins malléable; le cuivre prend une teinte jaune, tirant çà et là sur le blanc, et devient si cassant, qu'il se brise, pour peu qu'on cherche à le ployer. Cependant ils n'augmentent pas beaucoup de poids. Du cuivre sur lequel on avait fait passer pendant vingt-quatre heures un courant de gaz ammoniaque, à la chaleur rouge, n'avait augmenté, d'après les expériences de Savart, que de 0,0031 de son poids primitif. Il n'est pas probable que cette différence qu'on remarque dans les métaux avant et après l'opération, dépende uniquement d'un changement survenu dans leur forme d'aggrégation, parce qu'alors le calorique seul produirait le même effet; mais on ignore encore quelle en peut être la cause (1).

Si l'on mêle ensemble du gaz ammoniaque et du gaz oxigène, dans certaines proportions, on peut enflammer le mélange au moyen de l'étincelle électrique. 100 mesures du premier gaz en exigent 75 du second pour brûler avec explosion; de l'eau et du nitrogène sont les produits de la combustion. Si l'on emploie davantage d'oxigène, il se forme toujours en même temps une petite quantité d'acide nitrique, et si l'on en met moins, une partie de l'hydrogène de l'ammoniaque reste sans avoir été brûlée, quoique tout l'alcali ait été converti par

---

(1) Ampère avait émis, il y a long-temps, l'opinion qu'il se produisait d'abord un nitrure, mais qu'il était décomposé immédiatement après sa formation. Cette hypothèse s'est tranformée en certitude, par les expériences toutes récentes, que Despretz a fait avec beaucoup de soin. Il en résulte, que le fer et le cuivre, soumis à cette expérience, diminuent beaucoup de densité, que le fer peut, par l'action répétée du gaz ammoniaque, augmenter jusqu'à 11, 5 pour cent de son poids primitif, et que cette augmentation est due à l'absorption du nitrogène, dont Despretz a constaté la présence dans le fer ainsi traité par l'ammoniaque. Le cuivre, quoiqu'il soit plus altéré dans ses propriétés physiques, augmente à peine de poids, sans doute, parce que la combinaison produite, n'est qu'instantanée. Le platine et l'or n'éprouvent aucune altération sensible de la part du gaz ammoniacal.

(*Note du trad.*)

la chaleur en gaz nitrogène et gaz hydrogène. Suivant Bischof, il se forme toujours de l'acide nitrique pendant la combustion de l'ammoniaque avec le gaz oxigène, même lorsque la quantité de ce dernier est insuffisante pour brûler tout l'hydrogène. Ce chimiste a trouvé que les limites de la possibilité de brûler avec du gaz oxigène sont, pour le minimum, un volume d'ammoniaque et 0,6 d'oxigène, pour le maximum, 1 volume d'ammoniaque et 3,17 d'oxigène.

L'ammoniaque est également décomposée par le chlore; il se forme du sel ammoniac, et il reste du nitrogène, sous forme gazeuse. Lorsqu'on mêle ces deux corps, tous deux à l'état de gaz, l'un avec l'autre, une flamme blanche parcourt le vaisseau qui les renferme. Si l'on fait passer du gaz chlore dans de l'ammoniaque liquide concentrée, chaque bulle qui pénètre dans le liquide s'enflamme avec bruit, sans cependant rien lancer autour d'elle. Cette expérience est sans danger, quoique le bruit fasse craindre à chaque instant que le vase ne vienne à casser. Si l'ammoniaque est étendue d'eau, la décomposition se fait avec beaucoup moins de rapidité, sans lumière, et avec un dégagement lent de gaz nitrogène, dont on peut obtenir ainsi des quantités considérables à l'état de pureté.

L'ammoniaque se combine avec l'iode, lorsqu'on les met en contact l'une avec l'autre sous forme sèche. L'iode absorbe le gaz, se fond d'abord, puis se convertit en un liquide visqueux, noir, ayant presque l'éclat métallique, qui, d'après les expériences de Landgrèbe, devient coulant comme de l'eau lorsqu'on le sature avec du gaz ammoniaque. Ce liquide peut être volatilisé, sans faire explosion. L'eau le décompose; elle dissout de l'iodure ammonique, et laisse une poudre noire, qui est de l'iodure de nitrogène (iodide nitreux) explosif. La dissolution est quelquefois brunâtre, ce qui tient à de l'iode en excès qui s'y trouve dissous. Quand on expose l'iodure ammonique liquide à l'air, il s'en dégage peu à peu de l'ammoniaque; il reste, d'après Landgrèbe, une

poudre d'un brun clair, qui détone avec beaucoup de violence, et qui paraît être un mélange intime d'iodure ammonique et d'iodide nitreux. On ignore si l'ammoniaque s'unit à l'iode sans se décomposer; mais il est vraisemblable que la liqueur foncée est une dissolution d'iodide nitreux dans un iodure ammonique avec excès de base, et qu'il se produit ici un changement intérieur, analogue à celui qui arrive quand du soufre ou de l'iode se combine avec des oxibases.

On a essayé de faire de l'ammoniaque avec du gaz nitrogène et du gaz hydrogène, par l'action réunie du froid et de la compression, mais on n'a pas réussi. Lorsqu'au contraire on dissout de l'étain ou du fer dans de l'acide nitrique étendu, l'acide et l'eau se décomposent par l'effet de l'oxidation du métal; le nitrogène du premier et l'hydrogène de la seconde se combinent, pour produire de l'ammoniaque, et l'on trouve du nitrate ammonique dans la dissolution. L'étain oxidé n'est point dissous par l'acide, et laisse toujours ce sel en dissolution; tandis que le fer est précipité presque entièrement par l'ammoniaque qui vient de se former, quand on fait digérer l'acide avec plus de limaille de fer qu'il n'en peut dissoudre.

Lorsqu'on mêle du gaz ammoniaque avec un acide gazeux quelconque, tels que l'acide carbonique ou hydrochlorique, il est condensé sur-le-champ, et forme un précipité semblable à la neige, qui est du carbonate ammoniacal, ou du sel ammoniac. Dans ce cas, le gaz ammoniaque se condense, soit avec la moitié de son volume, soit avec un volume égal au sien, ou double, de l'acide gazeux. Le même précipité se forme dans l'air, au-dessus des acides volatils, lorsqu'on les approche d'un liquide contenant de l'ammoniaque libre. Cette réaction est si prononcée que, quand une liqueur ne contient pas assez d'ammoniaque pour qu'on puisse en constater la présence par un autre procédé, elle est découverte de suite par une fumée peu épaisse qui se forme autour d'un

bouchon de verre imbibé d'acide nitrique ou d'acide hydrochlorique, qu'on approche de la surface du liquide.

L'ammoniaque se combine avec le soufre et avec le phosphore. Je parlerai de la première de ces combinaisons à l'occasion des sulfures d'ammonium. Quant à l'autre, on l'obtient en exposant du phosphore pur et sec, sur le mercure, à l'action du gaz ammoniaque; le gaz est absorbé, et le phosphore converti en un corps de couleur foncée, presque pulvérulent, dont les propriétés n'ont point été examinées jusqu'à présent.

L'ammoniaque dissout divers oxides métalliques, avec quelques-uns desquels elle produit des composés très-remarquables. Ainsi, l'or et l'argent fulminans sont des combinaisons des oxides de ces métaux avec de l'ammoniaque, qui doivent leurs noms à la décomposition instantanée, accompagnée d'explosion, qu'ils subissent quand on les expose à une douce chaleur. Je les décrirai dans la suite. La propriété que ces corps ont de fulminer dépend de ce qu'ils se décomposent instantanément quand on les fait chauffer; l'hydrogène de l'alcali brûle aux dépens de l'oxigène de l'oxide, et l'eau qui en résulte, jointe au gaz nitrogène que la chaleur dilate au moment de la combustion, produit l'explosion.

Les matières animales sont peu attaquées ou altérées par l'ammoniaque, qui n'en dissout qu'un très-petit nombre.

Cet alcali a des affinités plus faibles que celles des alcalis fixes.

Il sert à divers usages. On l'emploie fréquemment en médecine, et sous plusieurs formes différentes, tant à l'extérieur qu'à l'intérieur.

Avant de me livrer aux considérations théoriques dont l'ammonium et l'ammoniaque peuvent fournir le sujet, je vais parler d'un phénomène qui s'y rattache intimement, savoir, la manière *dont le potassium ou le sodium se comporte dans le gaz ammoniaque.*

Thénard et Gay-Lussac ont fait voir que quand on

Digitized by Google

emplit une cornue en verre de gaz ammoniaque sec, et qu'au moyen d'un fil de fer, on y fait entrer, à travers le mercure, une certaine quantité de potassium ou de sodium, le métal absorbe le gaz, et se couvre d'une croûte blanche. Si on le chauffe sur une lampe à esprit de vin, l'absorption se fait plus rapidement, la teinte blanche passe au jaune foncé, et la surface du métal finit par devenir brillante et nette, pendant que la combinaison nouvellement produite prend une couleur verdâtre, entre en fusion, et coule sur les côtés. Si l'on prolonge l'expérience jusqu'à ce que le potassium ou le sodium ait disparu tout entier, on trouve que le métal a absorbé une partie du gaz ammoniaque, et qu'il en a décomposé une autre; de sorte qu'une quantité d'hydrogène correspondante à celle que le métal aurait dégagée de l'eau, a été mise en liberté. Davy prétend néanmoins que, d'après les expériences qu'il a faites avec soin sur ce sujet, il se dégage toujours, dans la décomposition de l'ammoniaque par le potassium, 1/23 de moins d'hydrogène que dans celle de l'eau. Il a trouvé que 8 grains de potassium absorbaient 16 pouces cubes de gaz ammoniaque, et dégageaient 8 $\frac{1}{8}$ pouces cubes de gaz hydrogène; tandis que celui qu'ils dégagent de l'eau s'élève à 8 $\frac{1}{2}$ pouces cubes. Le nouveau corps qui s'est formé jouit, après le refroidissement, des propriétés suivantes. Il est d'un vert olivâtre foncé, et, vu en lames très-minces, il est transparent et d'un brun clair. Sa cassure est cristalline. Il se précipite au fond de l'huile de sassafras, en sorte qu'il est plus pesant que l'eau. Il entre en fusion à une température un peu supérieure à + 100 degrés, et n'est point conducteur de l'électricité. Il brûle dans le gaz oxigène, et donne de l'hydrate potassique, avec du gaz nitrogène. Exposé à l'air, il fond lentement, sans absorber d'oxigène, et exhale de l'ammoniaque. On prétend qu'il est possible de le conserver dans le pétrole. L'eau le décompose vivement, avec production de potasse, d'ammoniaque, et, d'après les expériences de Davy, d'une petite quantité de gaz hydrogène. Thénard et Gay-

Lussac ne parlent d'aucun gaz qui s'en dégage dans cette circonstance. Si l'assertion de Davy est exacte, il doit se dégager, dans l'eau, une quantité de gaz hydrogène égale à celle, que le potassium met de moins en liberté, quand il agit sur l'ammoniaque, que quand il s'oxide dans l'eau. On pourrait conjecturer que, dans les expériences du chimiste anglais, une certaine quantité de potassium n'a pas été saturée d'ammoniaque, parce que le corps olivâtre n'a point été chauffé assez long-temps dans le gaz ammoniacal. Il n'est pas possible encore de dire au juste ce que c'est que ce corps, et quelle idée on doit se former de sa composition. Gay-Lussac et Thénard le considèrent comme une combinaison de nitrure de potassium avec de l'ammoniaque, c'est-à-dire avec du nitrure d'hydrogène, et lui donnent le nom d'*azoture ammoniacal de potassium*. Il paraît résulter de leurs expériences, que la même quantité de potassium dégage toujours la même quantité de gaz hydrogène, mais que, suivant que la température a été plus ou moins élevée pendant sa formation, elle peut absorber des quantités plus ou moins considérables d'ammoniaque. Dans tous les cas, il est évident que le potassium contenu dans ce corps doit, en s'oxidant dans l'eau, mettre à nu la quantité de gaz hydrogène précisément nécessaire pour rétablir à l'état d'ammoniaque le corps qui se trouve combiné avec le potassium.

Si l'on fait chauffer ce corps olivâtre jusqu'au rouge obscur, il donne de l'ammoniaque, du gaz hydrogène et du gaz nitrogène, ce dernier dans la même proportion, relativement au gaz hydrogène, que celle qui existe dans l'ammoniaque; et il reste enfin un corps d'un gris foncé, presque noir, analogue à la plombagine, qui ne fond point, et qui, lorsqu'on le porte au rouge blanc, communique une couleur noire au verre du vase, dans lequel a lieu l'expérience. Une partie de ce corps se sublime, et elle colore également le verre en noir. Après le refroidissement, il est cassant, absolument opaque, et donne une poudre d'un gris foncé.

Digitized by Google

Il est conducteur de l'électricité, s'enflamme à l'air, sans qu'on ait besoin de le faire chauffer, et brûle avec une flamme d'un rouge foncé. Quand on l'arrose avec de l'eau, il donne de la potasse et de l'ammoniaque, sans dégagement de gaz. Il se combine avec le soufre et le phosphore, et les composés qui en résultent donnent de la potasse et de l'ammoniaque quand on les décompose par l'eau. Il ne s'unit point au mercure.

Voici comment Thénard et Gay-Lussac expliquent ce qui se passe dans cette opération. La combinaison de l'ammoniaque avec le nitrure de potassium est décomposée, et une portion de l'alcali dégagée sans avoir subi d'altération, tandis qu'une autre est convertie, par la chaleur, en hydrogène et en nitrogène : le nitrogène qui, pendant la formation du corps olivâtre, s'était séparé de son hydrogène, reste seul combiné avec tout le potassium, d'où résulte le nitrure de potassium. Or, il est clair que, quand ce dernier s'oxide dans l'eau, et que l'hydrogène suffit exactement pour former de l'ammoniaque avec le nitrogène, le potassium doit s'y trouver combiné avec un sixième de la quantité de nitrogène, nécessaire à la production de la portion d'acide nitrique que la potasse exigerait pour être saturée.

Le sodium produit un nitrure de sodium correspondant.

D'un autre côté, les expériences de Davy ne paraissent pas susceptibles de se concilier avec cette hypothèse. Davy prit une certaine quantité du corps noir, qu'il avait obtenu en faisant agir huit grains de potassium sur du gaz ammoniaque, et rougir ensuite la masse verte qui en était résultée; il la fit oxider par l'eau, dans une cloche en verre pleine de ce liquide, et obtint ainsi de la potasse, de l'ammoniaque, et $\frac{21}{100}$ de pouce cube de gaz hydrogène, ou environ autant qu'il avait reconnu que le potassium en dégage de moins de l'ammoniaque que de l'eau. Il trouva, en outre, que si l'on fait chauffer la masse olivâtre, jusqu'au rouge blanc, dans un tube de fer, on obtient davantage d'hydrogène

et moins de nitrogène que l'ammoniaque n'aurait dû en donner; de la potasse reste dans le tube de fer, et le potassium qui a été mis en excès se sublime. Quand on mêle le corps olivâtre avec une plus grande quantité de potassium, et qu'on le chauffe rapidement, jusqu'au rouge blanc, dans un tube de fer, on obtient encore davantage de gaz hydrogène et moins de gaz nitrogène. Au contraire, si l'on fait chauffer ce même corps dans un tube de platine, où il puisse s'étaler sur une grande surface, on obtient l'ammoniaque presque indécomposée, et le potassium s'allie avec le platine. La formation de la potasse, dans ces expériences, supposerait la présence de l'oxigène dans l'ammoniaque; et de ce que l'addition d'une plus grande quantité de potassium diminue celle du gaz nitrogène, en augmentant celle de l'hydrogène, on pourrait présumer que le nitrogène se trouve réduit à l'état d'hydrogène par une soustraction d'oxigène. Je dois cependant ajouter que Davy lui-même, dans les écrits qu'il a publiés depuis, semble tenir moins aux résultats de ces expériences, sans dire pourtant qu'il les ait répétées avec un résultat différent.

Il y a deux manières d'envisager la composition de l'ammoniaque, et d'expliquer ses phénomènes. Nous avons vu, que les alcalis fixes, soumis au même mode de décomposition par la pile électrique, produisent également des amalgames avec le mercure, que ces amalgames sont légers, qu'ils cristallisent quand ils ne contiennent qu'une petite quantité du métal réduit, etc. L'analogie nous conduit donc directement, quand il s'agit d'expliquer les phénomènes de la formation de l'amalgame d'ammonium, à admettre qu'il dépend d'une réduction pareille, dans laquelle l'oxigène est attiré au côté positif (ou sert à l'oxidation de l'hydrogène d'une portion d'ammoniaque, ce qui revient ici au même); tandis qu'au côté négatif, un métal s'unit au mercure pour produire un amalgame. Du reste, quelque opinion qu'on puisse avoir, relativement à la nature du nitrogène et de l'hydrogène, tous ceux qui voudront être

Digitized by Google

conséquens, conviendront de la justesse de cette conclusion. Comme l'hydrogène et le nitrogène ne contiennent pas les mêmes radicaux, il faut que le métal qui s'unit au mercure soit composé : or, c'est ici que les chimistes se partagent entre deux théories opposées.

1° D'un côté, il est à présumer que le corps combiné avec le mercure, ou l'ammonium, est un métal composé d'hydrogène et du radical présumé du nitrogène, le *nitricum;* et que quand l'ammonium se convertit en ammoniaque par l'oxidation, il se combine avec autant d'oxigène qu'il en faudrait pour convertir le nitricum en nitrogène; de manière que quand l'alcali vient à être décomposé par une température élevée, le nitricum absorbe tout l'oxigène, pour se convertir en nitrogène, et l'hydrogène se trouve mis en liberté. Cette hypothèse a pour elle tous les calculs fournis par la théorie des proportions chimiques, lesquels indiquent la même quantité d'oxigène dans le nitrogène, soit qu'on parte de la capacité de saturation de l'ammoniaque comme base, soit qu'on prenne pour point de départ celle de l'acide nitrique ou de l'acide nitreux, surtout dans leurs soussels. Dans ce cas, l'ammoniaque serait composée de 53,4 parties de métal, et 46,6 d'oxigène; et l'ammonium de 32,56 parties d'hydrogène, et 67,44 de nitricum.

Mais cette hypothèse a contre elle que les calculs sur lesquels elle repose sont de simples possibilités, et non des preuves péremptoires. Jusqu'à présent on n'est parvenu par aucun moyen à décomposer le nitrogène, ou à en extraire de l'oxigène, si les expériences de Davy dont il a été parlé précédemment, sont considérées comme incertaines ou inexactes.

2° Gay-Lussac et Thénard ont cherché à montrer que, quand le mercure produit l'amalgame en question, il se combine avec du gaz hydrogène et du gaz ammoniaque, et ils paraissent entendre par-là une véritable dissolution de ces gaz dans le métal liquide. Mais, sans contester la dissolution, on pourrait la concevoir autrement, et dire que, dans cette circonstance, il se forme

un corps métallique composé de nitrogène, avec plus d'hydrogène qu'il n'y en a dans l'ammoniaque; et que l'hydrogène de l'eau décomposée par la pile électrique se combine avec l'ammoniaque, au côté négatif, et donne ainsi naissance au métal qui s'amalgame avec le mercure. A la vérité, cette hypothèse n'a point d'analogie directe avec la théorie de la réduction des alcalis fixes en contact avec le mercure, mais elle se concilie mieux avec les expériences. Thénard et Gay-Lussac firent monter dans un baromètre, à travers le mercure, une certaine quantité de l'amalgame que l'on obtient en décomposant du sel ammoniac par de l'amalgame de potassium; lorsque ce corps arriva dans le vide, il fut décomposé, et donna du gaz ammoniaque, mêlé avec du gaz hydrogène, dans la proportion de 10 : 4. Cependant cette proportion relative ne saurait être exacte, parce que les 10 volumes d'ammoniaque en contiennent 15 de gaz hydrogène, dont 4 n'est point un sous-multiple : mais il peut y avoir une erreur d'observation; car, en portant la proportion à 10 : 5, l'ammoniaque a absorbé, pour se constituer métal, $\frac{1}{3}$ de l'hydrogène qu'elle contenait auparavant, et l'ammonium serait composé d'un volume de gaz nitrogène et quatre de gaz hydrogène. Cette expérience et plusieurs autres encore, que Thénard et Gay-Lussac ont faites, dans la vue de prouver que l'amalgame d'ammonium contient de l'ammoniaque et de l'hydrogène, seraient concluantes, si, comme nous l'avons vu, la quantité d'ammonium combiné avec le mercure n'était pas si peu considérable, qu'il suffit d'une trace presque inévitable d'humidité pour le convertir en ammoniaque par oxidation, dans le sens de la première hypothèse; ce qui expliquerait le résultat apparent d'un dégagement simultané de gaz ammoniaque et de gaz hydrogène. Les expériences sur le potassium dans le gaz ammoniaque, répétées avec les soins nécessaires pour lever ces doutes, fourniront probablement des données plus positives pour décider quelle est celle des deux théories qu'on doit considérer comme la plus exacte. Si celle

Digitized by Google

dont j'ai parlé en dernier est la plus juste, ce qui semble jusqu'à présent être vraisemblable, on peut en tirer les conséquences suivantes :

1° Le potassium peut se combiner avec le nitrogène, et produire ainsi le corps semblable à de la plombagine.

2° La masse olivâtre est une combinaison de nitrure d'hydrogène et de nitrure de potassium.

3° Un volume de nitrogène et trois volumes d'hydrogène constituent l'ammoniaque.

4° Enfin un volume de gaz nitrogène peut se combiner avec quatre volumes de gaz hydrogène, et représenter ainsi le métal avec lequel le mercure est uni dans l'amalgame d'ammonium.

A l'époque des premières tentatives de réduction faites sur les alcalis, Gay-Lussac et Thénard expliquèrent les choses en disant que l'alcali ne se réduit pas, mais qu'il se décompose une certaine quantité d'eau, dont l'oxigène s'échappe sur le conducteur positif ; tandis que l'hydrogène se combine avec l'alcali, sur le fil négatif, et produit ainsi le métal. Ils ne furent convaincus de la désoxidation des alcalis par la pile, que quand ils en eurent découvert les suroxides, dont l'existence était incompatible avec l'hypothèse que je viens de rapporter. Mais, d'après ce que j'ai dit, il est clair que leur théorie de la métallisation de la potasse et de la soude paraît être exacte relativement à la métallisation de l'ammoniaque, qui se combine alors avec un tiers de plus d'hydrogène qu'elle n'en contenait auparavant, et se convertit ainsi en un corps doué de propriétés métalliques.

Tandis que les radicaux des autres alcalis s'oxident aux dépens de l'eau, et dégagent du gaz hydrogène, l'ammonium se convertit en ammoniaque, de même avec dégagement de gaz hydrogène, qui cependant ne provient point de l'eau, mais du métal lui-même. Ainsi, dans ce cas, nous trouvons, avec une identité parfaite dans les circonstances extérieures, la même différence, quant à la nature intime des choses, que nous avons vu exister

dans la manière dont les hydracides se comportent envers les bases salifiables, comparativement avec les oxacides.

L'ammoniaque forme, comme les autres alcalis, avec les acides des sels particuliers, qui sont parfaitement neutres; mais je n'en connais aucun qui ne contienne de l'eau, quoiqu'il y ait certainement des soussels ammoniacaux qui n'en contiennent point. Il entre, dans la composition de tous les sels ammoniques neutres, une certaine quantité d'eau, que l'on ne peut en retirer sans les décomposer, et dont l'oxigène est à celui de l'acide dans la même proportion que dans l'acide aqueux, ou que dans chaque base par laquelle l'acide est neutralisé. La quantité d'hydrogène dans cette eau est exactement ce qu'il faut pour convertir l'ammoniaque en ammonium. Il est très-remarquable, à cet égard, que les sels ammoniques à oxacides, qui contiennent deux fois cette quantité d'eau, sont isomorphes (c'est-à-dire affectent la même forme cristalline) avec les sels potassiques anhydres; tandis que les sels haloïdes potassiques et ammoniques sont isomorphes à l'état anhydre. Si maintenant nous considérons les combinaisons des hydracides avec l'ammoniaque, nous trouvons qu'elles ont lieu dans des proportions telles que l'hydrogène de l'acide est exactement en quantité suffisante pour produire de l'ammonium avec l'ammoniaque, et que par conséquent les sels de cette espèce, comme ceux formés par des métaux simples, sont composés d'un corps halogène et d'un métal, c'est-à-dire du métal composé que j'appelle ammonium. Ainsi, par exemple, un volume d'acide hydrochlorique se combine avec un volume de gaz ammoniaque pour produire un sel neutre, le sel ammoniac, qui, dans cette hopothèse, est un composé de chlore et d'ammonium, et doit, par conséquent, être appelé chlorure ammonique. La composition des gaz nous prouve que la proportion entre l'ammoniaque et l'hydrogène de l'acide y est telle qu'il en résulte de l'ammonium; en effet le gaz acide hydrochlorique contient la moitié de son volume de gaz hydrogène,

Digitized by Google

tandis que l'ammoniaque en contient une fois et demie le sien, c'est-à-dire trois fois autant que le gaz acide. Mais si nous cherchons à combiner ensemble du chlore et de l'ammoniaque, ils ne s'unissent pas plus que ne font la potasse et le chlore, sans qu'il se soit préalablement opéré une décomposition. Nous avons vu précédemment qu'il se forme du sel ammoniac ou chlorure ammonique, et que du gaz nitrogène se dégage, parce qu'une partie de l'ammoniaque cède son hydrogène à une autre portion, de manière à la convertir en ammonium; ce qui met du nitrogène à nu. Nous verrons plus tard que la même chose arrive quand on fait chauffer du soufre avec de l'ammoniaque.

Nous pouvons maintenant concevoir la décomposition du chlorure ammonique, ou sel ammoniac, par la chaux dont on se sert pour obtenir le gaz ammoniaque. La chaux est un corps oxidé, qui ne peut pas se combiner avec le chlore du chlorure ammonique sans auparavant se réduire. Mais l'hydrogène qui convertit l'ammoniaque en métal, est exactement suffisant, pour réduire toute la quantité de calcium (radical métallique de la chaux) nécessaire pour saturer celle de chlore avec laquelle l'ammonium se trouvait combiné. Il résulte de là du chorure calcique, de l'ammoniaque qui se dégage, et de l'eau qui se condense dans le récipient. Donc, lorsque la chaux est réduite à l'état de calcium par l'ammonium, celui-ci perd sa nature métallique, et devient alcali, non point par l'oxidation du tout, comme il arriverait, par exemple, au potassium, mais par la conversion du quart de son hydrogène en eau, qui se sépare de l'ammoniaque.

Comme base salifiable, l'ammoniaque peut être considérée sous deux points de vue différents : 1° Dans les *oxisels neutres*, elle a besoin de la présence d'une certaine quantité d'eau, dont l'hydrogène est égal à celui qui convertit l'alcali en métal, en quelque sorte comme si la base salifiable y était une combinaison du métal ammonium avec autant d'oxigène qu'il en faut pour convertir un quart de son

hydrogène en eau. Dans les *sels haloïdes neutres*, elle prend la même quantité d'hydrogène, sans oxigène. Lorsque l'ammoniaque précipite d'un sel haloïde une autre base salifiable, à l'état d'oxide, de l'eau se trouve décomposée, tant par le métal, qui est séparé du corps halogène et oxidé, que par l'ammoniaque, qui se combine avec l'hydrogène de cette eau pour devenir ammonium. Voilà pourquoi on peut produire de cette manière des oxides de métaux qui, sans cette circonstance, n'auraient pas eu la faculté de décomposer l'eau. 2° Au contraire, dans les *soussels de l'une et l'autre espèce*, l'ammoniaque entre sans addition d'eau ou d'hydrogène; ce dont on peut aisément se convaincre en intaoduisant les sels anhydres de la plupart des bases dans le gaz ammoniaque, qui est absorbé en grande quantité par eux. Une grande partie des chlorures, iodures et cyanures métalliques jouissent de cette propriété à un haut degré. L'ammoniaque se comporte, dans ce cas, absolument de même que les autres bases salifiables, relativement aux multiples de la capacité de saturation ordinaire de l'acide ou du corps halogène, d'après lesquels il se combine avec les sels à excès de base.

Sulfures d'ammonium. — Quand du gaz ammoniaque se combine avec la moitié de son volume de gaz sulfide hydrique, nous pouvons considérer l'hydrogène de celui-ci comme uni à l'ammoniaque pour produire de l'ammonium; d'où il suit que le résultat est du sulfure ammonique.

L'ammonium se combine avec le soufre dans plusieurs proportions différentes, que l'on obtient en mêlant et distillant les divers degrés de sulfuration du potassium avec du chlorure ammonique. Seulement il faut avoir soin de ne pas mettre le sulfure de potassium en excès, lorsqu'on veut avoir les degrés déterminés inférieurs de sulfuration de l'ammonium; car alors le sulfure de potassiumexcédant se convertit en persulfure, et l'ammonium passe, combiné avec une quantité indéterminée de sou-

Digitized by Google

fre. Dans cette décomposition réciproque du chlorure ammonique et du sulfure de potassium, le potassium se combine tout simplement avec le chlore, et l'ammonium avec le soufre.

Les divers degrés de sulfuration de l'ammonium sont tous solubles dans l'eau et dans l'alcool. On peut en obtenir quelques-uns à l'état anhydre. Le gaz ammoniaque n'est point absorbé par le soufre, parce que l'hydrogène métallisateur manque. Mais si l'on fait passer ensemble des vapeurs de soufre et du gaz ammoniaque à travers un tube rouge, une partie de l'alcali se décompose et cède son hydrogène à l'autre, qui se convertit ainsi en ammonium; les produits sont alors du sulfure ammonique, et du gaz nitrogène, qui se dégage (1). Si l'on fait arriver ensuite les vapeurs dans un récipient fortement refroidi, il s'y produit de gros cristaux jaunes de sulfure d'ammonium, dont on n'a point déterminé le degré de sulfuration. Quelquefois aussi on obtient un peu de sulfhydrate ammonique, sous la forme d'un sublimé incolore. Si l'on mêle de la chaux vive, finement pulvérisée, avec du soufre et du sel ammoniac, et qu'on distille le mélange, il passe dans le récipient un liquide jaune, qui répand d'épaisses fumées à l'air, et qui exhale une odeur d'ammoniaque. La fumée n'est pas produite, comme dans les acides fumans, par l'humidité attirée de l'atmosphère; elle dépend de l'oxidation de la combinaison volatile, qui fait qu'elle se précipite sous la forme d'une poussière, produisant une sorte de brouillard. Aussi ne fume-t-elle point dans les gaz qui ne contiennent pas d'oxigène. Cette combinaison était connue autrefois sous le nom d'*esprit fumant de Boyle*. Elle ne contient pas le persulfure d'ammonium, que l'on obtient en la faisant digérer avec du soufre, d'où resulte un liquide oléagineux, qui ne fume

(1) Nul doute que la chaleur ne réduise aussi une partie du gaz ammoniaque en gaz hydrogène et en gaz nitrogène.

Digitized by Google

plus, probablement parce que ce sulfure est moins volatil. On ne peut le dissoudre dans l'eau, sans qu'il se décompose, et perde le soufre qu'on y avait ajouté en dernier lieu.

Le sulfure ammonique a, comme le sulfure potassique, beaucoup de tendance à se combiner avec les sulfures électronégatifs. Quelques chimistes considèrent cette sulfobase comme une combinaison saline de sulfide hydrique et d'ammoniaque, dans laquelle l'ammoniaque n'est unie qu'avec la moitié du sulfide existant dans le sel, que nous appelons sulfohydrate ammonique. Mais il est clair que cette combinaison ne peut être regardée comme un pareil sel, puisqu'à l'instar des sulfobases des métaux simples, elle s'unit à tous les sulfides, et que les sulfosels ammoniques qui résultent de là, sont, quand ils peuvent cristalliser, isomorphes avec les sulfosels correspondans du potassium. Cette circonstance parle aussi en faveur de l'hypothèse que j'ai développée précédemment à l'égard des oxisels ammoniques.

Le sulfure ammonique est composé de 53,01 parties d'ammonium, et 46,99 de soufre.

5. *Du barium.*

Pour obtenir ce métal, on emploie le mercure à titre de conducteur négatif, sur lequel on place l'hydrate barytique réduit en bouillie claire avec de l'eau. On plonge dans cette bouillie un fil de platine partant du pôle positif. Il faut que la batterie électrique soit composée d'un grand nombre de plaques, et qu'elle ait beaucoup d'intensité, sans quoi l'eau seule se décompose. L'amalgame que l'on obtient est distillé ensuite dans des vaisseaux de verre remplis de gaz hydrogène. Le mercure se volatilise, et le barium reste, quoique imparfaitement débarrassé du mercure. On ne doit pas pousser la chaleur jusqu'au rouge, parce qu'alors le verre se trouve réduit.

On peut aussi se procurer du barium, sans le concours de l'électricité, en faisant rougir la baryte dans un

tube de fer, à travers lequel on dirige un courant de vapeur de potassium. On obtient de cette manière un mélange de barium et de sousoxide de potassium. On extrait le métal au moyen du mercure, dont on le débarrasse ensuite par la distillation.

Le barium ressemble à l'argent. Il se précipite au fond de l'eau et de l'acide sulfurique concentrée, s'oxide vivement dans l'eau, dégage du gaz hydrogèn, et se convertit en baryte. A l'air il se couvre peu à peu d'une croûte de terre. Il entre en fusion avant d'être rouge, et à cette dernière chaleur il réduit le verre, sans se volatiliser. On peut l'aplatir un peu, de sorte qu'il ne paraît pas être tout-à-fait dépourvu de malléabilité.

On lui connaît deux degrés d'oxidation : la *baryte*, et le *suroxide de barium*.

1° La *baryte* fut découverte par Scheele, en 1774. On la nomma d'abord *terre pesante*, à cause de sa pesanteur; mais ensuite on changea cette dénomination pour celle que l'usage a fait adopter généralement et qui a la même signification. C'est surtout combinée avec l'acide sulfurique que la nature nous offre la baryte, dans un minéral cristallisé, qu'on appelle *spath pesant*. Elle se rencontre aussi quelquefois, unie à l'acide carbonique, dans un autre minéral nommé *withérite*.

Voici le procédé qui sert ordinairement pour l'extraire du sulfate de baryte ou spath pesant. On prend huit parties de spath débarrassé par l'eau des parties grossières, et une de charbon, on les réduit en poudre très-fine, et on les mêle exactement ensemble; après quoi on les triture avec deux parties de résine ou de farine de bled. On introduit le mélange dans un creuset de Hesse, et on l'expose, pendant trois quarts d'heure, dans un fourneau à vent, à une température voisine du rouge blanc. Pendant la calcination, le charbon se combine avec l'oxigène de l'acide sulfurique et de la baryte; d'où résulte du gaz oxide carbonique qui se dégage, tandis que le soufre reste combiné avec le barium. On ajoute de la résine ou de la farine, parce

Digitized by Google

que, venant à se fondre sous l'influence de la chaleur, elle pénètre intimement dans la masse, avec le charbon, ce qui multiplie les points de contact entre ce dernier, qui est infusible, et le spath pesant. La masse, obtenue ainsi, est un mélange de sulfure de barium et de charbon. On la mêle avec de l'eau bouillante, et l'on ajoute peu à peu de l'acide nitrique, en remuant toujours, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz sulfide hydrique. Alors on filtre la dissolution chaude, et on lave le résidu, qui contient souvent beaucoup de spath pesant non décomposé. On évapore la liqueur jusqu'au point de cristallisation; les cristaux sont du nitrate barytique. On les redissout, on les fait cristalliser une seconde fois, puis on les calcine dans une cornue de porcelaine, jusqu'à ce qu'au rouge blanc il ne se dégage plus aucun gaz. Le résidu est de la baryte pure. Si l'on ne pousse pas la calcination assez loin, on obtient une combinaison de baryte et d'oxide nitreux, que quelques chimistes ont pris à tort pour du suroxide de barium. La calcination du nitrate barytique peut s'opérer aussi dans un creuset couvert, en argent pur.

On obtient aussi de la baryte en faisant fondre du spath pesant en poudre fine, pendant une heure, avec le double de carbonate potassique, ou le faisant bouillir pendant long-temps avec une dissolution de ce sel. L'acide sulfurique du spath pesant se combine alors avec la potasse, et produit du sulfate potassique, tandis que l'acide carbonique s'unit à la baryte; le premier sel est ensuite dissous dans l'eau bouillante, et le carbonate barytique reste. Cependant le spath pesant n'est décomposé que d'une manière incomplète par ce procédé, et il en reste toujours une certaine quantité, en mélange avec le carbonate barytique. C'est pourquoi on doit redissoudre ce dernier dans de l'acide nitrique ou hydrochlorique, et le précipiter ensuite par du carbonate potassique.

On peut débarrasser la baryte de l'acide carbonique en opérant de la manière suivante : 100 parties de carbonate barytique pur, et qu'on a fait légèrement rougir,

Digitized by Google

sont mêlées intimement avec 6 à 10 parties de charbon de bois finement pulvérisé, puis réduites, au moyen du mucilage de gomme adragant, en une pâte ferme, dont on fait une boule, qu'on introduit dans un creuset bien brasqué, et qu'on couvre avec soin d'un plus petit creuset renversé. Le creuset est ensuite exposé, pendant trois quarts d'heure ou une heure, à un bon feu de forge. Si l'on peut se procurer une bonne cornue en grès, on y introduit la masse et on la chauffe, dans un fourneau à vent, jusqu'à ce qu'il n'en sorte plus de gaz. Sous l'influence d'une température élevée, le charbon décompose l'acide carbonique, et le convertit en gaz oxide carbonique, qui, n'ayant pas d'affinité pour la baryte, s'échappe sous forme gazeuse. La baryte reste pure, mêlée cependant avec un peu de charbon en poudre, et parfois aussi avec une petite quantité de carbonate, qui a échappé à la décomposition.

Le même moyen peut servir aussi, à extraire la baryte caustique du carbonate naturel ou withérite. Mais ce minéral est beaucoup plus difficile à décomposer, parce que ses molécules adhèrent plus intimement les unes aux autres, que celles du carbonate obtenu par précipitation.

On peut encore dissoudre le carbonate barytique dans de l'acide nitrique, et décomposer ensuite le nitrate par la chaleur, ainsi qu'il vient d'être indiqué.

La baryte, obtenue par l'un ou par l'autre de ces procédés, est anhydre, et on ne parvient à la fondre qu'au moyen d'un courant brûlant de gaz oxigène et hydrogène, ou dans le foyer d'un miroir ardent. Elle est d'un blanc grisâtre. Quand on l'humecte avec de l'eau, elle s'échauffe beaucoup, et se réduit, au bout de quelque temps, en une poudre fine et blanche. Si l'on ajoute davantage d'eau, elle se prend en une masse cristalline et dure comme de la pierre. Dans un vase bien fermé, elle est dissoute par une grande quantité d'eau bouillante; la dissolution porte le nom d'*eau de baryte*. Si, après qu'elle s'est éclaircie, on l'évapore dans une cornue

jusqu'aux deux tiers, et qu'ensuite on la laisse refroidir, la baryte cristallise. On évapore de nouveau l'eau-mère jusqu'aux deux tiers, et on la laisse cristalliser, ce qui a lieu plus facilement lorsqu'on refroidit beaucoup la liqueur. On continue de même tant qu'il se forme des cristaux. Ceux-ci sont un *hydrate barytique*, et contiennent tant d'eau de cristallisation, que leur poids est plus du double de celui de la baryte anhydre.

L'hydrate barytique a une saveur âcre, caustique et alcaline. Il agit comme poison sur les animaux vivans. Sa pesanteur spécifique est de 4,0. A une haute température, il fond dans son eau de cristallisation, qui s'évapore peu à peu, de manière qu'il finit par la perdre entièrement, et rester sous la forme de poudre. Dans cet état, son poids est diminué de moitié. A une température plus élevée encore, mais qui n'a pas besoin d'être portée jusqu'au point où l'argent entre en fusion, il fond, et devient coulant comme de l'huile. Versé sur un corps froid, il se solidifie, et prend un aspect cristallin, en sorte qu'il ressemble assez bien à la potasse fondue et coulée. Il ne perd point par cette opération, l'eau qui le constitue à l'état d'hydrate, parce qu'elle ne peut pas être expulsée par le feu.

Exposé à l'air, l'hydrate barytique attire l'acide carbonique, et se délite, en se transformant en carbonate. L'eau de baryte qu'on laisse à l'air libre, s'y couvre d'une pellicule de carbonate, qui finit par tomber au fond du vase, et qui se renouvelle jusqu'à ce que la liqueur ne contienne plus de baryte en dissolution. Si l'on fait congeler lentement l'eau baryte, la terre cristallise, et l'on peut obtenir ainsi des cristaux très-volumineux et réguliers.

L'hydrate barytique est soluble dans l'alcool; mais il exige, pour s'y dissoudre, 150 à 200 parties de ce liquide bouillant.

La baryte est remarquable par sa puissante affinité pour l'acide sulfurique, qui surpasse celle de toutes les autres bases salifiables. Le composé qu'elle forme avec

Digitized by Google

cet acide est absolument insoluble dans l'eau : aussi se sert-on de la baryte, dans les expériences chimiques, pour reconnaître la présence et évaluer la quantité de l'acide sulfurique. Elle est même, dans les analyses des substances qui contiennent du soufre, le moyen le plus sûr auquel on puisse recourir, pour déterminer la quantité de ce dernier corps : à cet effet, on convertit le soufre, par le nitre ou l'acide nitrique, en acide sulfurique, que l'on précipite ensuite à l'aide d'un sel barytique quelconque.

La baryte est composée de 89,55 parties de barium et 10,45 d'oxigène. 100 parties de barium en absorbent 11,67 d'oxigène pour la produire. L'hydrate fondu contient 89,48 parties de baryte, et 10,52 d'eau.

2° *Suroxide de barium.* On l'obtient en brûlant le métal dans du gaz oxigène, ou faisant rougir de la baryte caustique et anhydre dans un tube de porcelaine à travers lequel on dirige un courant de gaz oxigène. Celui-ci est absorbé en entier, et lorsqu'il commence à sortir par l'autre extrémité du tube, la terre est presqu'entièrement suroxidée. On continue encore l'opération pendant quelque temps, afin de saturer complètement la baryte d'oxigène. Il faut avoir soin de faire passer le gaz sur de l'hydrate potassique, avant qu'il n'arrive sur la baryte, pour le débarrasser de l'acide carbonique et de l'eau, qui, tous deux, décomposent le suroxide.

Ce dernier a une teinte de gris sale. Pulvérisé et mêlé avec de l'eau, il se réduit en une poudre extrêmement fine, et blanche comme de la neige, sans donner lieu au moindre dégagement de chaleur. Cette poudre est l'*hydrate du suroxide de barium.* C'est la propriété qu'il a, de se combiner avec l'eau, qui nous a fait connaître le suroxide hydrique; car, lorsqu'on mêle cet hydrate avec un acide étendu, la baryte se combine avec l'acide, tandis que l'eau et l'oxigène, qui se dégagent en même temps, donnent naissance au nouveau composé. Si l'on verse, sur l'hydrate de suroxide de barium, une dissolution de certains sels métalliques, tels que le ni-

trate manganique, zincique, cuivrique ou niccolique, la baryte se combine avec l'acide, et l'oxide métallique passe à l'état de suroxide. On peut faire rougir le suroxide de barium sans qu'il se décompose; mais à une très-haute température, il perd dans des vaisseaux ouverts, une partie de son oxigène. Au contraire, son hydrate est décomposé par l'eau bouillante, avec dégagement de gaz oxigène, et l'on ne peut le dessécher, ni par la chaleur, ni sous le récipient de la machine pneumatique. On obtient cet hydrate sous la forme de paillettes cristallines et soyeuses, en versant une dissolution de suroxide hydrique dans de l'eau de baryte. La facilité avec laquelle il se décompose et repasse à l'état de baryte, fait qu'il a une saveur alcaline, et qu'il réagit, à la manière des alcalis, sur les couleurs végétales.

Ce suroxide et ceux des terres suivantes ont été découverts par Thénard; il a trouvé que le barium contient à l'état de suroxide, deux fois autant d'oxigène que dans la baryte. En conséquence, il est composé de 81,08 parties de métal, et 18,92 d'oxigène.

Sulfures de barium. On peut les obtenir de plusieurs manières différentes:

1° On fait rougir de la baryte caustique dans un tube de verre, à travers lequel on dirige un courant de gaz sulfide hydrique, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus d'eau, ou des vapeurs de sulfide carbonique, jusqu'à ce que ce corps cesse d'être absorbé par la terre. La baryte chaude rougit aussitôt qu'elle est touchée par les vapeurs du sulfide carbonique, et continue à rester rouge tant qu'elle n'est pas entièrement décomposée. Le sulfide hydrique procure le sulfure barytique à l'état de pureté, tandis que celui qu'on obtient par le sulfide carbonique est mêlé avec du carbonate barytique.

2° On mêle du soufre avec de la baryte caustique, et l'on fait chauffer le mélange jusqu'au rouge dans une cornue.

3° On mêle du sulfate barytique en poudre fine avec du charbon pulvérisé, et l'on fait rougir le mélange

Digitized by Google

dans un creuset couvert. Ce mélange ne devient pas pyrophorique, même lorsque la poudre de charbon s'y trouve en excès.

Le sulfure de barium ainsi obtenu se dissout dans l'eau bouillante, et sa dissolution saturée donne des cristaux brillans, incolores et transparens. Ces cristaux sont du sulfure barytique. Mais ils contiennent de l'eau de cristallisation.

Les différens degrés de sulfuration du barium n'ont point encore été examinés. Si l'on fait bouillir le sulfure barytique avec du soufre, celui-ci est dissous, et l'on obtient un persulfure de barium, qui est proportionnel au persulfure de potassium. L'hydrate barytique, bouilli avec du soufre, produit aussi cette combinaison; mais elle tient en même temps de l'hyposulfite barytique en dissolution.

Le sulfate barytique réduit en une pâte ferme avec le mucilage de gomme adragant, puis séché et rougi entre des charbons, donne le *phosphore de Bologne*, qui, lorsqu'on le conserve dans un flacon hermétiquement bouché, et qu'on l'expose à la lumière du jour, brille pendant quelque temps d'une lueur jaunâtre dans l'obscurité.

Phosphure de barium. On l'obtient en faisant rougir de la baryte caustique anhydre dans un matras de verre à long col, et jetant ensuite du phosphore dessus. Il se forme du phosphate barytique et du phosphure de barium; la masse entre en fusion et se présente, après le refroidissement, avec une couleur brune et l'éclat métallique. Une chaleur trop forte décompose le phosphure de barium; du phosphore se volatilise, et il reste de la baryte. Le phosphure de barium se décompose dans l'eau, et donne lieu à de l'hypophosphite barytique, avec dégagement de gaz phosphure trihydrique.

6. *Du strontium.*

Le strontium ressemble au métal précédent, et on l'obtient de la même manière. Il est plus pesant que

l'eau et l'acide sulfurique. On lui connaît deux degrés d'oxidation, la *strontiane* et le *suroxide*.

1° La *strontiane* tire son nom de Strontion, en Angleterre, où elle a été trouvée, pour la première fois, combinée avec l'acide carbonique, dans un minéral qui fut appelé *strontianite*; et que l'on confondit pendant longtemps avec le carbonate barytique natif ou withérite. Crawford, et surtout Qruikshank, furent les premiers qui soupçonnèrent, en 1790, que la strontianite renfermait une terre particulière. Ce soupçon fut converti en certitude, trois ans après, par Klaproth et Hope.

La strontiane est à la baryte ce qu'est la soude à la potasse. On ne la trouve pas en grande quantité dans la nature, où elle est toujours combinée, soit avec de l'acide sulfurique, soit avec de l'acide carbonique.

On l'obtient pure et caustique par le même procédé qu'on suit à l'égard de la baryte. Le carbonate strontianique natif est plus facile à décomposer que le barytique, par la calcination avec la poudre de charbon. La strontiane caustique et anhydre qui résulte de l'opération, est infusible, comme la baryte. Quand on l'arrose avec de l'eau, elle s'échauffe et se réduit en une poudre blanche, qui, délayée de suite avec la quantité d'eau exactement nécessaire, durcit et se prend en une masse cristalline. Celle-ci est de l'*hydrate strontianique* combiné avec de l'eau de cristallisation. Cet hydrate est soluble dans l'eau, et susceptible de cristalliser lorsqu'on le fait bouillir avec 50 à 100 parties d'eau, qu'on filtre la liqueur encore bouillante, et qu'on la laisse refroidir lentement dans un flacon de verre bien bouché; il cristallise en petites aiguilles, dont on obtient une nouvelle quantité, en évaporant l'eau-mère dans un appareil distillatoire. Ces cristaux sont de l'hydrate strontianique combiné avec de l'eau de cristallisation. Ils sont transparens, et ont la forme d'aiguilles, ou de tables grouppées les unes sur les autres, suivant que la dissolution était plus ou moins saturée, ou qu'elle s'est refroidie plus ou moins lentement. Ils contiennent jusqu'à 0,68 d'eau de

cristallisation, qu'ils perdent à l'air, pendant que la terre absorbe l'acide carbonique de l'atmosphère et tombe en poudre.

La strontiane est plus légère que la baryte; elle a aussi une saveur moins âcre et moins caustique, quoique plus forte que celle de la chaux. Elle n'est point non plus vénéneuse. A la température de + 15 degrés, 2 parties d'hydrate cristallisé en exigent 104 d'eau pour se dissoudre complètement. L'eau bouillante en dissout la moitié de son poids. Chauffé dans un creuset de platine, l'hydrate abandonne son eau de cristallisation, mais il n'entre en fusion qu'à une très-haute température, sans perdre l'eau qui le constitue à l'état d'hydrate. Dans un creuset d'argile, il se fond avec la matière du creuset, en un verre verdâtre. La strontiane est infusible au chalumeau; mais elle y donne une lumière si éblouissante, que l'œil peut à peine la supporter.

Les sels de strontiane ont la propriété de communiquer une belle couleur rouge à la flamme des corps en combustion : c'est ce qu'on observe, par exemple, quand on met un peu de chlorure strontianique sur la mèche d'une bougie allumée; ou qu'on fait brûler de l'alcool sur du coton, à la surface duquel on a répandu une certaine quantité de ce sel. Cette propriété sert à faire distinguer rapidement la strontiane de la baryte.

La meilleure manière de séparer ces deux terres l'une de l'autre consiste à faire usage de l'acide hydrofluosilicique, qui précipite les sels barytiques, mais forme avec la strontiane un sel très-soluble dans un léger excès d'acide.

La strontiane est composée de 84,55 parties de strontium et 15,45 d'oxigène; l'hydrate, de 85,21 parties de strontiane, et 14,79 d'eau.

2° *Suroxide de strontium.* On n'a point encore examiné si l'on peut obtenir ce corps par la voie sèche.

On se procure l'*hydrate de suroxide de strontium*, sous la forme de paillettes brillantes, en mêlant de l'eau de strontiane avec du suroxide hydrique. Les propriétés

Digitized by Google

de ce suroxide sont semblables à celles de l'hydrate de suroxide barytique; mais on peut mieux le dessécher dans le vide, quoiqu'il y perde un peu de son oxigène. Le strontium y est combiné, suivant Thénard, avec deux fois autant d'oxigène que dans la strontiane.

Sulfures de strontium. On les obtient de la même manière que ceux de barium. Le sulfure strontianique répand une lueur rougeâtre, lorsqu'on le porte dans l'obscurité après l'avoir exposé à la lumière du jour.

Si l'on fait bouillir de l'hydrate strontianique avec du soufre et de l'eau, et qu'on laisse refroidir la liqueur avant qu'elle soit parfaitement saturée de soufre, il s'y forme, d'après Gay-Lussac, des cristaux prismatiques, jaunes, qui sont un bisulfure de strontium. La dissolution jaune contient du persulfure de strontium.

7. *Du calcium.*

On obtient ce métal par le même procédé que le barium. Il est blanc comme l'argent, s'enflamme aisément à l'air, et donne de la chaux pour produit. L'amalgame, exposé à l'air, s'y recouvre sur-le-champ d'une croûte noire de chaux et d'oxide mercureux. Quand il est très-concentré, il est épais et peu coulant, comme l'amalgame de platine, et se recouvre à l'air d'une croûte noire, si épaisse, que la masse en devient solide. Après avoir été débarrassé de la plus grande partie du mercure par la distillation, cet amalgame est solide et dur; il se couvre à l'air d'une croûte calcaire blanche.

On connaît au calcium deux degrés d'oxidation.

1° La *chaux*. Connue de toute antiquité, cette terre est une des substances les plus répandues dans la masse de notre planète. On ne la trouve jamais pure, mais toujours combinée avec des acides, par exemple, avec l'acide carbonique dans la craie, le marbre, le spath calcaire, la pierre à chaux, les coquilles des mollusques; avec l'acide sulfurique dans les différentes espèces de gypse, avec l'acide phosphorique dans les os des animaux, et

Digitized by Google

avec l'acide silicique dans un grand nombre de minéraux.

Pour l'obtenir pure, il suffit de calciner du carbonate calcique entre des charbons, dans un fourneau à vent; l'acide carbonique se dégage, et la chaux reste pure et caustique. Quand on la destine à des usages chimiques, on prend les morceaux de marbre que les statuaires détachent de leurs blocs, des coquilles d'huîtres ou de colimaçons, et au besoin du calcaire primitif ou de la craie. La chaux des coquilles contient quelquefois du sulfure de calcium, provenant du soufre des matières animales.

Dans les arts, on désigne, sous le nom de *chaux vive*, une sorte de chaux caustique qu'on obtient en calcinant la pierre à chaux dans des fours construits exprès. Cette chaux est impure. Elle a une couleur plus ou moins grise ou jaunâtre, et contient de l'alumine, de l'acide silicique, de l'oxide ferrique, parfois aussi un peu de magnésie et d'oxide manganique.

Quand on calcine du marbre, de la craie ou des coquilles au milieu de charbons ardens, les morceaux deviennent gris et brunâtres à la surface, à cause de la cendre qui s'y attache, et qui se fond quelquefois avec la chaux. Il faut gratter cette couche extérieure, et casser chaque morceau en deux, parce qu'il arrive quelquefois que le centre est occupé par un noyau non encore décomposé de carbonate calcique, qu'on doit séparer de la portion calcinée. On conserve la chaux obtenue dans des vases bien clos, et surtout dans des flacons de verre bouchés. Lorsqu'on calcine des calcaires impurs à une trop haute température, la chaux se combine intimement avec les substances étrangères mêlées avec elle; ce qui lui fait perdre une partie de sa causticité, et de sa propriété de se déliter avec l'eau. On l'appelle alors *chaux brûlée*.

On a proposé, pour empêcher les morceaux de chaux de se couvrir d'une croûte d'impuretés, de calciner le

marbre ou le spath calcaire, soit dans un creuset couvert, soit dans une cornue de grès. Mais alors il faut une chaleur bien plus considérable pour dégager l'acide carbonique, et quand on tasse trop la chaux et qu'on la chauffe trop rapidement, elle entre en fusion au pourtour du creuset, sans abandonner son acide; après quoi elle résiste encore davantage à l'action du feu. Si, au contraire, on dirige des vapeurs aqueuses sur la masse, pendant qu'on la calcine dans la cornue, l'acide carbonique s'en dégage bien plus promptement, et l'on obtient la chaux presque aussi vite, qu'à feu nu. Ce phénomène n'est pas produit seulement par l'eau en vapeur; il l'est aussi par l'air atmosphérique et par tout autre gaz, l'acide carbonique excepté. Il tient à ce que le gaz acide carbonique se dégage bien plus facilement dans un autre gaz, que quand il est obligé de soulever la couche d'acide carbonique pur qui remplit l'appareil, et qui, par son inertie ou sa pression, s'oppose au dégagement du reste. Ce qui se passe ici ressemble à ce qui arrive pour l'eau, qui ne se vaporise plus dans un air saturé de gaz aqueux; tandis que sa vaporisation s'opère avec d'autant plus de rapidité, que l'air se renouvelle plus souvent à sa surface. Je rappellerai à ce sujet que, quoique toutes les espèces de gaz, à l'exception de celui qui doit se dégager, agissent absolument de la même manière que le gaz aqueux, ce dernier mérite cependant la préférence, tant parce qu'il est plus facile de se le procurer, que parce qu'il se condense sans laisser autre chose dans le gaz, que l'air atmosphérique qui était contenu dans l'eau, lorsqu'on introduit celle-ci dans l'appareil sans l'avoir fait préalablement bouillir.

Quand on veut avoir, pour des expériences chimiques, une chaux qui soit parfaitement exempte d'acide carbonique, on l'éteint avec un peu d'eau, et on la calcine de nouveau, dans un creuset de platine couvert, à un feu très-violent. De cette manière, on l'obtient aisément caustique, si bien qu'elle se dissout dans l'acide nitrique sans faire la moindre effervescence.

Digitized by Google

La chaux pure est blanche, et quand elle est en morceaux, elle paraît légère, quoique sa pesanteur spécifique soit de 2,3. Elle est infusible. Sa saveur est âcre, caustique, alcaline. Quand on l'arrose avec de l'eau, elle répand une odeur particulière, presque semblable à celle de la lessive. Elle a beaucoup d'affinité pour l'eau; quand on en verse sur de la chaux vive, elle s'échauffe, siffle comme ferait de l'eau jetée sur du sable chaud, et se réduit en une poudre blanche et volumineuse, qui est l'*hydrate calcique*. Même quand on broie la chaux avec de la neige, il se dégage de la chaleur. On donne à l'hydrate le nom de *chaux éteinte*, pour le distinguer de la *chaux vive*, terme par lequel on désigne dans la vie commune la chaux caustique et anhydre. Si l'on verse une plus grande quantité d'eau qu'il n'en faut pour éteindre la chaux, celle-ci se prend, quand elle vient à sécher, en une masse solide et cohérente. La chaux vive, exposée à l'air, se délite peu à peu, en attirant l'humidité et l'acide carbonique; mais elle est plus long-temps à se saturer de ce dernier que ne le sont la baryte et la strontiane. On l'appelle alors *chaux délitée*. La différence entre la chaux éteinte et la chaux délitée consiste en ce que la première est de l'hydrate calcique, et la seconde un mélange d'hydrate et de carbonate calciques, contenant d'autant plus de ce dernier, qu'il est plus ancien.

L'hydrate calcique est soluble aussi dans l'eau, mais en beaucoup moins grande quantité que ne le sont les deux terres précédentes. Une partie de chaux en exige 450 à 520 d'eau pour se dissoudre parfaitement. On a peu examiné quelle différence sa solubilité présente dans l'eau froide et dans l'eau chaude, mais Dalton a fait voir que l'eau froide en dissout davantage que la chaude. Suivant lui, il faudrait 1270 parties d'eau bouillante, et seulement 778 d'eau à + 15 degrés pour en dissoudre une de chaux anhydre. Voilà pourquoi l'eau de chaux préparée à froid se trouble quand on la fait bouillir.

La dissolution de l'hydrate calcique dans l'eau porte le nom d'*eau de chaux*. Elle se couvre à l'air d'une pellicule de carbonate calcique, qui finit par tomber au fond du vase, et qui est alors remplacée par une autre; phénomènes qui se succèdent, jusqu'à ce que l'acide carbonique de l'air ait précipité toute la chaux contenue dans la dissolution, absolument comme il arrive à l'eau de baryte et à celle de strontiane. Si l'on évapore de l'eau de chaux jusqu'à moitié, dans une cornue, et qu'ensuite on la laisse refroidir lentement, la terre cristallise en petites aiguilles. Gay-Lussac a trouvé que quand on évapore l'eau de chaux sous le récipient de la machine pneumatique, l'hydrate cristallise en prismes hexaèdres réguliers. On ignore s'il contient de l'eau de cristallisation.

La chaux a beaucoup d'affinité pour l'acide silicique, et le précipite de sa dissolution dans la potasse caustique. Son hydrate se combine même avec le sable quartzeux fin ou gros, quand on mêle celui-ci avec la chaux vive, et qu'on arrose ensuite le tout avec de l'eau. Le mélange se convertit en une masse dure et pierreuse qu'on appelle *mortier*.

L'eau de chaux dissout divers oxides métalliques, principalement ceux de plomb et de mercure.

Un caractère qui distingue la chaux des autres terres, c'est qu'elle produit avec l'acide hydrochlorique un sel très-déliquescent (chlorure calcique), et avec l'acide sulfurique un sel volumineux, très-peu soluble dans l'eau (gypse).

La chaux sert à une multitude d'usages dans la vie commune, les arts et les manufactures. Les plus fréquentes applications qu'on en fasse sont pour la fabrication des mortiers et l'amendement des terres. Dans ce dernier cas, cependant, ce n'est pas comme aliment pour les plantes qu'elle agit, mais seulement en accélérant la décomposition des résidus organiques que la terre contient, et en les rendant par-là plus propres à soutenir la vie végétale.

Digitized by Google

Elle est composée de 71,91 parties de radical métallique, et 28,09 d'oxigène. Sous le rapport des affinités, presque toujours elle cède le pas à la baryte, à la strontiane, à la soude et à la potasse; mais constamment elle l'emporte sur l'ammoniaque et la magnésie.

L'hydrate calcique est composé de 76 parties de terre et 24 d'eau.

2° *Suroxide de calcium.* On ignore s'il est possible de l'obtenir par la voie sèche.

On se procure l'*hydrate du suroxide de calcium* en versant goutte à goutte de l'eau de chaux dans une dissolution de suroxide hydrique; on voit, au bout de quelques instans, se précipiter de petites paillettes brillantes. Si l'on verse beaucoup d'eau de chaux à la fois, il se précipite sous forme d'une poudre blanche. Cet hydrate se décompose de lui-même quand on le laisse sous l'eau, et sa décomposition est accélérée par la chaleur. Il se décompose aussi en grande partie quand on le fait sécher dans le vide. Suivant Thénard, le calcium s'y trouve combiné avec deux fois autant d'oxigène que dans la chaux.

Sulfures de calcium. — On se les procure de la même manière que celui de barium.

Par la voie sèche, on n'obtient que le *sulfure calcique.* C'est un corps blanc, tirant sur le rougeâtre, qui est très-peu soluble dans l'eau, et qui ne subit aucune altération de la part de ce liquide, même quand on l'y conserve pendant fort long-temps. Sa dissolution aqueuse est incolore; elle a une saveur hépatique et en même temps alcaline. Lorsqu'on l'évapore dans le vide, le sulfure calcique reste attaché aux parois du vase sous la forme de cristaux blancs. Ce sulfure luit dans l'obscurité, comme celui de barium: c'est pourquoi on l'appelait autrefois *phosphore de Canton.*

Si l'on fait bouillir de l'hydrate calcique avec du soufre et de l'eau, et qu'on laisse refroidir lentement la liqueur, avant qu'elle soit parfaitement saturée de soufre, il s'en sépare des cristaux jaunes. Ces cristaux sont, d'a-

près les expériences d'Herschel, le *bisulfure de calcium*. Ce sulfure contient, suivant le même chimiste, 43,45 pour cent d'eau de cristallisation, dont l'oxigène est triple de celui qu'il faudrait pour produire de la chaux avec le calcium. Il exige 400 parties d'eau à + 16 degrés pour se dissoudre, mais se dissout dans une quantité moindre d'eau bouillante. Herschel dit qu'on obtient davantage de cristaux, quand on laisse la liqueur se refroidir en contact avec l'excès de chaux et de soufre.

Lorsqu'on fait bouillir de la chaux caustique, ou mieux le sulfure calcique, avec de l'eau et du soufre, il dissout du soufre jusqu'à ce que le calcium soit combiné avec cinq fois autant de soufre qu'il y en a dans son premier degré de sulfuration. C'est alors le *persulfure de calcium*. Quand on se sert de chaux caustique, la dissolution contient en outre une certaine quantité du bisulfure de calcium, avec de l'hyposulfite calcique. On emploie cette liqueur dans les blanchisseries pour lessiver, parce qu'elle est à meilleur marché que la lessive de potasse.

Phosphure de calcium. — Si l'on jette de petits morceaux de phosphore sur de la chaux, chauffée au moyen de la lampe à esprit de vin, dans un matras à long col, on obtient un mélange de phosphate calcique et de phosphure de calcium. La terre se gonfle, et prend une teinte brune, analogue à celle du chocolat. On ajoute un excès de phosphore, que l'on distille ensuite à une douce chaleur. Quand la chaleur est trop élevée, les affinités changent, le phosphore se volatilise, et il ne reste que de la chaux.

Le phosphure de calcium décompose l'eau avec beaucoup de facilité, dégage du gaz phosphure trihydrique, et produit de l'hypophosphite calcique. Il ne faut point y toucher avec les mains mouillées, parce qu'alors il s'enflamme facilement et brûle. Si l'on verse de l'acide hydrochlorique dessus, il donne une grande quantité de phosphure trihydrique, et c'est même là le procédé le plus facile pour se procurer abondamment ce gaz.

Digitized by Google

8. *Du magnésium.*

On obtient ce métal, combiné au mercure, par l'action de l'électricité. Il faut, pour y parvenir, préparer un mélange d'un sel magnésique avec de l'hydrate magnésique, parce que celui-ci est par lui-même, presque entièrement insoluble dans l'eau avec laquelle on le délaie.

Il est beaucoup plus difficile, de séparer le mercure du magnésium, que des métaux précédens, parce qu'il commence à réduire le verre avant que tout le mercure soit volatilisé. Le magnésium, qui contient encore un peu de mercure, se précipite au fond de l'eau, aux dépens de laquelle il s'oxide et se convertit en magnésie. Cependant cette oxidation n'a lieu qu'avec lenteur, parce que la terre est insoluble dans l'eau; mais l'addition d'un acide l'accélère. Le magnésium, exposé à l'air, ne tarde pas à se convertir en une poudre blanche, qui est de la magnésie, seul oxide qu'on lui connaisse.

Il reste encore à savoir si l'on peut appliquer, à la réduction de la magnésie, le procédé au moyen duquel on réduit les terres alcalines précédentes, et qui consiste à faire chauffer les chlorures, iodures ou fluorures de leurs métaux avec la quantité requise de potassium; puis à séparer le sel haloïde, par la fusion, du métal réduit, que l'on peut facilement enlever et examiner après le refroidissement.

Le magnésium a reçu différens noms de divers chimistes. Humphry Davy l'appelle *magnium*, pour éviter qu'on puisse le confondre avec le manganèse (*manganesium*). Quelques chimistes allemands ont voulu aussi le nommer *talcium*.

Magnésie. Au commencement du siècle dernier, on vendait à Rome, sous le nom de *magnésie blanche*, une poudre blanche qui avait, disait-on, la propriété de guérir toutes les maladies. Dix ans après, on trouva que cette poudre, qu'on croyait être de la chaux, se

retirait du sel d'Epsom, et Black prouva, en 1755, qu'elle constituait une espèce particulière de terre. On lui donna, tantôt le nom de *magnésie*, et tantôt celui de *terre amère*.

La magnésie est moins répandue que la chaux dans la nature; cependant on l'y rencontre dans les trois règnes.

On la retire du sulfate magnésique, que l'on désigne communément sous le nom de *sel d'Epsom*, et qui est extrait en grande quantité de quelques sources de l'Angleterre et de l'Allemagne. On fait dissoudre une partie de ce sel dans six d'eau bouillante, et, après avoir filtré la liqueur encore chaude, on la mêle avec une dissolution également bouillante d'une partie de carbonate potassique pur, et exempt de silice, dans quatre d'eau pure. De là résulte un précipité, que l'on recueille et qu'on fait sécher, après l'avoir bien lavé. Ce précipité est composé de carbonate magnésique, et du sulfate potassique reste en dissolution. La précipitation doit se faire à la chaleur de l'ébullition, parce qu'autrement l'acide carbonique de la potasse, qui est en proportion trop forte pour la magnésie, en tiendrait une grande partie dissoute. Le précipité que l'on obtient est chauffé jusqu'au rouge; son acide carbonique se dégage, et il reste de la magnésie pure et caustique.

Celle-ci est entièrement infusible par elle-même, même au foyer d'un miroir ardent, et elle diminue la fusibilité des autres terres. Si on la réduit en pâte avec de l'eau, qu'on fasse une boule de cette pâte, qu'on la calcine long-temps avec force, et qu'ensuite on s'en serve pour tracer, dans l'obscurité, des raies sur une plaque de fer chaude, on s'aperçoit qu'elle est devenue lumineuse.

La magnésie caustique ne s'échauffe point avec l'eau, mais forme avec elle une combinaison solide. Elle est, comme la chaux, plus soluble dans l'eau froide que dans l'eau bouillante. Suivant Fife, 36,000 parties d'eau

bouillante sont nécessaires pour en dissoudre une de magnésie caustique, tandis qu'elle se dissout dans 5142 parties d'eau à + 15 degrés. Sa réaction alcaline est faible, mais bien prononcée. Sa pesanteur spécifique s'élève à 2,3. La nature nous offre l'*hydrate magnésique* cristallisé en paillettes blanches et brillantes : on l'a trouvé, dans l'Amérique septentrionale, près de Hoboken, et, en Europe, aux îles Orkney, partout dans la serpentine. Il n'attire point l'acide carbonique de l'air, ce qui arrive toutefois à l'hydrate artificiel, parce qu'il est pulvérulent.

La magnésie forme, avec les acides, des sels d'une saveur très-amère et répugnante; ce qui lui a valu le nom de *terre amère*. Elle se distingue principalement des autres terres par la propriété qu'elle a de produire avec l'acide sulfurique un sel neutre, très-soluble et amer; tandis que les autres terres alcalines donnent des sulfates qui sont peu solubles, et que les terres proprement dites en forment qui sont douceâtres ou styptiques. Elle a encore pour caractère que, quand on la mêle avec une dissolution de nitrate cobaltique, et qu'on la fait sécher, puis fortement rougir, par exemple, au chalumeau, elle devient rosée après le refroidissement.

Elle est composée de 61,29 parties de radical métallique et 38,71 d'oxigène. L'hydrate résulte de 69,68 parties d'oxide et 30,32 d'eau.

Cette terre rivalise, quant aux affinités, avec l'ammoniaque, qu'elle déplace quelquefois, tandis que, dans d'autres circonstances, c'est elle qui est précipitée en partie par l'alcali. En outre, l'ammoniaque et la magnésie forment des sels doubles avec la plupart des acides.

On fait un grand usage de la magnésie en médecine.

Sulfure de magnésium. — Il est très-peu connu. On ne l'obtient point, en faisant fondre du soufre avec de la magnésie; car le soufre s'échappe à la chaleur nécessaire pour sa volatilisation, et la magnésie reste intacte. Si l'on fait bouillir de la magnésie caustique avec de

l'eau et du soufre, il se dissout peu à peu du sulfure magnésique; mais la dissolution n'a lieu que difficilement et en petite quantité. En mêlant une dissolution de sulfate magnésique avec des dissolutions d'autres sulfures métalliques, par exemple, de sulfure de barium, on obtient des dissolutions de sulfure magnésique, parce que le barium se combine avec l'oxigène et l'acide sulfurique de la magnésie, et produit ainsi un composé qui se précipite. La meilleure manière de se procurer le sulfure magnésique, par la voie humide, consiste à délayer l'hydrate magnésique dans de l'eau, et à y faire passer un courant de gaz sulfide hydrique, jusqu'à ce qu'une quantité considérable de l'hydrate ait disparue On filtre la dissolution, et on la fait bouillir dans une cornue; le sulfide hydrique non décomposé se dégage, et il se précipite une masse blanche, mucilagineuse, qui est le sulfure magnésique. On l'obtient également en précipitant une dissolution bouillante de sulfate magnésique par le sulfhydrate potassique.

9. *De l'aluminium.*

Le nom de ce métal vient d'*alumen*, dénomination latine de l'alun, sel double composé d'alumine, de potasse et d'acide sulfurique.

Après un grand nombre d'essais infructueux, ou couronnés seulement d'un succès fort incomplet, qui avaient été tentés par Davy, moi et Œrsted, Wœhler est enfin parvenu à isoler l'aluminium. Œrsted avait découvert qu'en mêlant exactement de l'alumine avec du charbon en poudre, et faisant passer du gaz chlore sur le mélange rougi dans un tube de porcelaine, on obtient du chlorure aluminique anhydre, corps jusqu'alors inconnu. Ce fut en mêlant ce chlorure avec du potassium, et faisant chauffer le tout ensemble, que Wœhler réduisit l'aluminium. On ne peut pas faire l'expérience dans un vase de verre, parce qu'au moment de la réduction, le mélange s'échauffe si subitement, que le verre éclate. Le mieux est de se servir d'un petit creu-

Digitized by Google

set de porcelaine ou d'un creuset en platine, dont le couvercle doit être fixé par le moyen d'un fil de fer. On place au fond du creuset quelques morceaux de potassium pur et exempt de carbone, qu'on a bien soin de débarrasser de toute l'huile de pétrole adhérente à leur surface, et on les couvre avec un volume à peu près égal de morceaux de chlorure aluminique. Cela fait, on assujettit et on fixe le couvercle, on chauffe ensuite le creuset sur une lampe à esprit de vin, d'abord doucement, afin, s'il est en porcelaine, qu'il ne casse pas par l'effet du dégagement de chaleur qui a lieu dans l'intérieur, puis davantage, jusqu'à ce que le dégagement de calorique soit terminé; ce que l'on reconnaît à ce que le creuset rougit tout à coup, et long-temps avant le rouge produit par la chaleur du dehors. Les quantités des deux substances destinées à se décomposer, doivent être réglées de telle manière, qu'il n'y ait, ni assez de potassium pour que la masse réduite devienne alcaline, ni assez de chlorure aluminique pour qu'on en voie se volatiliser au moment de la réduction. La masse contenue dans le creuset, est fondue et d'un gris noirâtre. On laisse entièrement refroidir le creuset, puis on le plonge dans une grande quantité d'eau; la masse saline se dissout, au milieu d'un léger dégagement de gaz hydrogène fétide, et il s'en sépare une poudre grise, qui, examinée au soleil, paraît uniquement composée de petites paillettes métalliques. Après qu'elle s'est déposée, on décante le liquide, on la met sur un filtre, on la lave avec de l'eau *froide*, et on la fait sécher. C'est l'aluminium.

Dans cet état, l'aluminium forme une poudre grise, qui ressemble beaucoup à celle du platine. Les paillettes un peu plus grandes qui se sont formées, ont le brillant métallique et la blancheur de l'étain. La poudre elle-même prend cette teinte et cet éclat sous le brunissoir. On peut aussi la réduire, par la compression dans un mortier, en parcelles plus grandes, et douées de l'éclat métallique. Dans cet état, le métal est si peu conducteur de l'électricité, qu'employé comme élément

intermédiaire, dans un couple hydroélectrique, il interrompt toute action. Cependant il peut être meilleur conducteur quand ses parties forment un tout cohérent. Il n'est pas fusible à la chaleur qui fait entrer la fonte en fusion. Chauffé jusqu'au rouge à l'air libre, il brûle avec beaucoup de vivacité, et se convertit en alumine. Il brûle dans le gaz oxigène avec une flamme si éclatante, que l'œil peut à peine la supporter, et avec une chaleur capable de fondre l'alumine qui se produit, laquelle devient par là assez dure pour pouvoir, non-seulement rayer, mais même couper le verre. Cependant l'aluminium ne s'allume, même dans le gaz oxigène, que quand il a été chauffé jusqu'au rouge.

L'aluminium ne s'oxide point dans l'eau, tant qu'elle est froide, et l'on peut en évaporer l'eau à une douce chaleur, sans que les parcelles perdent leur éclat. Mais quand l'eau est chauffée presque jusqu'au degré de l'ébullition, l'aluminium commence à dégager faiblement du gaz hydrogène, ce qui continue même encore quelque temps après le refroidissement, et finit cependant alors par s'arrêter. L'oxidation marche fort lentement même dans l'eau chaude; mais l'aluminium se dissout rapidement dans les acides étendus, avec dégagement de gaz hydrogène. Les acides sulfurique et nitrique concentrés n'agissent sur lui que quand ils sont échauffés. Les dissolutions alcalines, celle même d'ammoniaque, le dissolvent, en dégageant de l'hydrogène, et l'ammoniaque retient en dissolution l'alumine qui se produit dans ce cas, tandis qu'elle ne peut dissoudre que des traces de l'alumine déjà toute formée. Voilà pourquoi il est nécessaire, dans la préparation de l'aluminium, de ne pas employer un excès de potassium; car alors le potassium et l'aluminium se dissolvent ensemble, avec dégagement de gaz hydrogène. Il faut aussi, pour éviter, autant que possible, l'action de la potasse qui a pu se former pendant l'opération, dissoudre de suite, dans une grande quantité d'eau, la masse que l'on a obtenue par la réduction.

Digitized by Google

L'*alumine* est une des substances les plus abondamment répandues sur le globe. On la trouve quelquefois cristallisée et à l'état de pureté. Alors on la nomme corindon, et quand elle est en même temps transparente, elle constitue les pierres gemmes désignées sous le nom de rubis et de saphir. Elle entre, avec la potasse et l'acide silicique, dans les minéraux qui ordinairement constituent le granit et le gneiss, c'est-à-dire dans le feld-spath et le mica, de même que dans un très-grand nombre d'autres minéraux.

Voici comment on la retire de l'alun : on fait dissoudre dans l'eau bouillante et cristalliser plusieurs fois de suite de l'alun ordinaire, pour le débarrasser d'une petite quantité d'oxide ferrique, qui y adhère avec opiniâtreté. On reconnaît qu'il en est exempt, lorsqu'il se dissout sans résidu dans une solution de potasse caustique. S'il contient encore de l'oxide ferrique, celui-ci se précipite sur-le-champ, ou au bout de quelques heures, sous la forme de flocons jaunes. Lorsque l'alun est purifié, on le dissout dans l'eau bouillante, et l'on verse dans la liqueur une dissolution de carbonate potassique, jusqu'à ce qu'il ne se fasse plus de précipité; alors on ajoute un léger excès de carbonate, et on fait digérer le tout à une douce chaleur, afin de décomposer un soussulfate aluminique que l'alcali avait d'abord précipité. On recueille le précipité sur un filtre de papier, on le lave avec soin, on le fait dissoudre dans de l'acide hydrochlorique, on filtre la liqueur, si elle n'est pas claire, et on la précipite par l'ammoniaque caustique ou le carbonate ammonique. Cette dernière opération est nécessaire, parce que l'alumine, quand on la précipite avec un excès de carbonate potassique, se combine avec une portion assez considérable de ce sel, qui ne peut plus être enlevée par l'eau. Quand, au contraire, on précipite de suite la dissolution d'alun par l'ammoniaque, le précipité est un soussel, auquel l'ammoniaque ne peut point enlever tout l'acide sulfurique. Le précipité que donne la dissolution dans l'acide

Digitized by Google

hydrochlorique est également un soussel, quand on n'ajoute point de l'ammoniaque en excès. Au reste, le précipité que l'on obtient est très-volumineux, et il faut le laver pendant long-temps, pour le débarrasser des dernières portions du liquide au milieu duquel il s'est formé. Par la dessiccation, il se réduit à quelques centièmes du volume de la masse humide. C'est alors l'*hydrate aluminique*, qui, rougi au feu, donne de l'alumine pure. 100 parties d'alun n'en fournissent que 10 $\frac{2}{3}$ d'alumine.

En France, on fabrique une espèce d'alun qui est composé d'acide sulfurique, d'ammoniaque et d'alumine. Il suffit de calciner ce sel dans un creuset de platine, jusqu'à ce qu'il ne perde plus rien de son poids, pour obtenir de l'alumine pure.

L'alumine pure est blanche; à l'état de poudre elle est légère et nullement compacte. Elle n'a ni saveur, ni odeur, mais happe à la langue, et y cause un léger sentiment d'astringence. A la chaleur produite par le gaz oxigène dirigé sur la flamme d'une lampe à esprit de vin, elle fond lentement et donne un verre limpide et sans couleur.

La pesanteur spécifique des cristaux natifs d'alumine est de 3,9 à 3,97. Elle est absolument insoluble dans l'eau, quoiqu'elle ait beaucoup d'affinité pour ce liquide, et que, même à l'état sec, elle en contienne une grande quantité, dont on ne peut la dépouiller qu'en la faisant rougir. L'alumine rougie et anhydre condense l'humidité de l'air à un bien plus haut degré que les autres terres; de manière que, par un temps humide, son poids augmente de 15 pour cent. Cette propriété d'absorber facilement l'eau, et de la retenir long-temps, est la source de l'influence salutaire qu'elle exerce sur les terres cultivées, qui, par son moyen, résistent mieux à la sécheresse de l'air, et conservent l'eau nécessaire à l'entretien de la végétation.

L'hydrate aluminique, tel qu'on l'obtient en précipitant le chlorure aluminique par l'ammoniaque, est blanc

Digitized by

à l'état humide; mais, en se desséchant, il devient translucide, et ensuite quelquefois jaunâtre; ce qui tient cependant à des matières organiques qui s'y trouvent mêlées, et pour lesquelles l'alumine a beaucoup d'affinité. Dans ce cas, il noircit aussi à la première impression de la chaleur, lorsqu'on le calcine. Cette affinité de sa part est si grande, que quand on le met en digestion avec des dissolutions de couleurs végétales, il se combine avec les couleurs, et les précipite même entièrement de la liqueur, s'il est assez abondant. C'est là-dessus que se fonde la préparation des laques, dont je parlerai en traitant de la chimie végétale.

L'hydrate aluminique, surtout tant qu'il est humide, se dissout aisément dans les acides. Après la dessiccation, on éprouve un peu plus de difficulté à le dissoudre. On le rencontre, mais rarement, dans le règne minéral. Il a été trouvé, dans l'Amérique septentrionale, formant un corps blanc, demi-transparent, non cristallisé, semblable à une stalactite, et que les minéralogistes désignent sous le nom de *gibbsite*. On en trouve, dans la Sibérie, un autre que l'on appelle *diaspore*. Les hydrates aluminiques, tant factices que naturels, ont, quand ils ne sont pas tout-à-fait pulvérulens, la propriété d'éclater en une multitude de parcelles, lorsqu'on les fait chauffer; cette propriété est même tellement prononcée dans le diaspore, qu'il se réduit complètement en poussière, ce qui lui a valu son nom.

Quand l'alumine a perdu par la calcination l'eau qu'elle contenait, il est fort difficile de la dissoudre dans les acides. Ceux qui sont étendus d'eau ne l'attaquent plus. Mais lorsqu'on la laisse digérer long-temps, par exemple dans de l'acide hydrochlorique concentré, ou quand on la chauffe avec de l'acide sulfurique étendu d'un poids d'eau égal au sien, elle se dissout, donnant, dans le premier cas, un liquide jaunâtre, qui est du chlorure aluminique, et, dans le second, une masse saline blanche, du sulfate aluminique, que l'on peut dissoudre ensuite dans l'eau. Les dissolutions neutres d'alumine

ont une saveur styptique, un peu douceâtre. Cette terre ne se combine point avec l'acide carbonique.

L'alumine est dissoute abondamment par la potasse et la soude caustiques, même par la baryte et la strontiane; mais l'ammoniaque caustique ne la dissout qu'en très-petite quantité. En général, elle a tant d'affinité pour les alcalis, les terres alcalines et quelques-uns des plus forts oxides métalliques, qu'elle joue le rôle d'acide à leur égard.

Dans les analyses chimiques, on se sert de la potasse caustique pour dissoudre l'alumine, et la séparer des oxides métalliques et des autres terres qui peuvent se trouver combinées avec elle. On la précipite ensuite, de sa dissolution dans la potasse, par les acides ou les sels ammoniques, dont l'acide sature l'alcali fixe, tandis que de l'ammoniaque se dégage, et que l'alumine se précipite. Cependant on doit observer à cet égard que, quand on veut arriver à des évaluations en poids, il faut, après que l'alumine s'est redissoute dans l'acide qu'on a ajouté, la précipiter par le carbonate ammonique, et non par l'ammoniaque caustique; parce qu'un excès de cette dernière retiendrait un peu de la terre en dissolution. Avec les carbonates des alcalis fixes, elle forme des combinaisons insolubles dans l'eau, qui se dissolvent avec effervescence dans les acides, et qu'on peut chauffer au rouge obscur, sans que l'alumine se combine d'une manière plus intime avec l'alcali pur, et sans que l'acide carbonique soit mis en liberté.

L'alumine produit, avec la magnésie et l'oxide zincique, des composés que l'on rencontre dans la nature, où ils constituent des pierres très-dures, regardées en partie comme précieuses, et que l'on désigne sous les noms de rubis spinelle et de gahnite. Elle joue le rôle d'un acide dans ces corps, dont la composition est telle, que l'alumine y contient six fois autant d'oxigène que la magnésie ou l'oxide zincique. On appelle ces combinaisons des *aluminates*. L'aluminate magnésique qu'on produit par la voie humide, par exemple, en précipitant ces

Digitized by Google

deux terres ensemble d'une dissolution, n'est décomposé qu'incomplètement par la potasse caustique, qu ne peut en extraire qu'une portion de l'alumine. L'hydrate aluminique qui contient un peu de magnésie, a la propriété, même quand la quantité de magnésie ne s'élève qu'à un demi pour cent, de dégager de la chaleur, lorsqu'on l'humecte avec de l'eau, après l'avoir fait rougir; de sorte que si l'on tient à la main un verre ou un creuset de platine, contenant le mélange préalablement rougi au feu, et qu'on l'humecte avec de l'eau, on sent que le vase s'échauffe. Cet effet n'est pourtant pas le résultat d'une combinaison chimique. Il paraît tenir au dégagement de calorique que l'humectation produit, phénomène dont la découverte est due à Pouillet. (*Voyez* tome I.) Mais le cas dont il s'agit ici est un de ceux dans lesquels il se développe le plus de chaleur. Si l'on dissout l'alumine magnésifère rougie, dans l'acide hydrochlorique concentré, il reste une poudre blanche, qui résiste longtemps à l'action de l'acide, et qui est l'aluminate magnésique.

Trois des propriétés de l'alumine servent à la faire reconnaître, savoir : 1° sa solubilité dans la potasse caustique; 2° la propriété qu'elle a, de donner, avec l'acide sulfurique et la potasse, de l'alun, que l'on fait cristalliser, et qu'on reconnaît à la forme de ses cristaux, ainsi qu'à sa saveur; 3° celle de produire, quand on l'humecte avec du nitrate cobaltique, et qu'on la fait ensuite chauffer fortement, une masse d'un beau bleu et non fondue. Cette épreuve est la plus facile et la plus sûre de toutes.

L'alumine et ses sels sont d'un grand usage dans la teinture, à cause de la propriété qu'a cette terre de se combiner avec les matières colorantes. Ses combinaisons avec l'acide silicique forment la base de la porcelaine, de la faïence, de la poterie, des creusets, et en un mot de tous les ustensiles que l'on fabrique avec les différentes sortes d'argile.

Elle est composée de 53,3 parties d'aluminium et

46,7 d'oxigène. Son hydrate, tant naturel (gibbsite) que factice, contient 65,51 parties d'alumine et 34,49 d'eau, dont l'oxigène est en quantité égale à celle de l'oxigène de la terre. Le diaspore est composé de 85,1 parties d'alumine et 14,9 d'eau; la terre y contient trois fois autant d'oxigène que l'eau. L'alumine est, de tous les oxides jouant le rôle de base, celui qui, après la lithine, contient le plus d'oxigène; aussi ses affinités, comme base salifiable, sont-elles plus faibles que celles d'un grand nombre d'oxides métalliques proprement dits : c'est pour cette raison qu'elle a, comme je l'ai déjà dit, la propriété de jouer, dans certains cas, le rôle d'un acide, par rapport aux alcalis et aux terres alcalines, c'est-à-dire aux bases salifiables fortes, ou, pour s'exprimer d'une manière plus générale, de se comporter comme un oxide électronégatif.

Sulfure aluminique. On peut distiller du soufre sur de l'aluminium sans qu'ils s'unissent ensemble. Mais si on laisse tomber du soufre sur de l'aluminium fortement rougi, de manière que celui-ci se trouve au milieu d'une atmosphère de soufre gazeux, la combinaison s'opère, et la masse devient incandescente. Le sulfure aluminique est une masse noire, affaissée, demi-métallique, qui devient brillante sous le brunissoir. Exposé à l'air, il se convertit peu à peu en une poudre d'un blanc grisâtre, avec dégagement de gaz sulfide hydrique. Dans l'eau, il dégage du gaz sulfide hydrique, et se convertit en alumine. C'est, en général, une très-faible sulfobase, dont les sels se décomposent très-facilement sous l'influence de l'eau, avec conversion de la base en alumine.

Phosphure d'aluminium. On obtient cette combinaison en chauffant de l'aluminium dans des vapeurs de phosphore, ou dans du gaz phosphure trihydrique. La combinaison est accompagnée d'un dégagement de lumière. Le phosphure est d'un gris noirâtre et pulvérulent. A l'air il répand l'odeur du gaz phosphure trihydrique, et s'oxide dans l'eau, au milieu d'un dégagement lent de ce même gaz.

Digitized by Google

10. *Du glucium.*

Le glucium (*beryllium*, *glycium*) a été réduit aussi par Wœhler, au moyen d'un procédé tout-à-fait analogue à celui qui avait procuré l'aluminium. On prend du chlorure glucique, préparé d'après la même méthode, on le met dans un creuset de platine, couche par couche avec du potassium aplati, on fixe le couvercle du creuset avec un fil de fer, et on chauffe le creuset lui-même à la flamme d'une lampe à esprit de vin. La réduction s'opère d'une manière instantanée, et avec un si violent dégagement de chaleur, que le creuset devient rouge blanc. On le laisse refroidir complètement, et, après en avoir détaché le couvercle, on le jette dans un grand verre plein d'eau. La masse, qui s'était fondue, a une couleur grise; elle se dissout dans l'eau, en dégageant du gaz hydrogène fétide, et déposant du glucium, sous la forme de poudre. On lave bien cette poudre avec de l'eau.

Dans cet état, le glucium est une poudre d'un gris foncé, qui ressemble parfaitement à un métal précipité dans un grand état de division. Le brunissoir lui fait prendre un brillant métallique gris foncé. Comme il n'acquiert point de cohérence à la violente chaleur, qui accompagne sa réduction, on a sujet de présumer qu'il doit être très-difficile à fondre. Il ne s'oxide point à l'air, à la température ordinaire, non plus que dans l'eau bouillante. Quand on le chauffe à l'air jusqu'au rouge, il s'enflamme, brûle avec beaucoup d'éclat, et se convertit en glucine. Pareillement il ne prend feu, dans le gaz oxigène, qu'à la chaleur rouge, mais répand alors un éclat extraordinaire en brûlant. La glucine ainsi produite ne porte pas la moindre trace de fusion. Lorsqu'on emploie trop peu de potassium pour la réduction, on obtient du glucium mêlé d'hydrate glucique, qui brûle avec une flamme due à l'hydrogène de l'eau décomposée. Le glucium se dissout dans les acides étendus, avec dégagement de gaz hydrogène. L'acide sulfurique le dissout

Digitized by Google

à chaud, avec dégagement d'acide sulfureux, et l'acide nitrique avec dégagement de gaz oxide nitrique. L'hydrate potassique le dissout aisément, avec production de gaz hydrogène; mais l'ammoniaque ne l'attaque point.

La *glucine* a été découverte, en 1797, par Vauquelin, dans deux pierres précieuses, l'émeraude et le béril. Depuis cette époque, on l'a trouvée aussi dans quelques autres minéraux. On l'extrait du béryl ou de l'émeraude ordinaire, non transparente, qui n'est pas un minéral rare. Le béryl et l'émeraude sont la même combinaison qui, lorsqu'elle se montre en cristaux limpides, verdâtres et striés, a reçu des minéralogistes de l'école de Freyberg le nom particulier de béryl. De là vient le nom que les chimistes allemands donnent à cette terre (*beryllerde*), et d'où l'on a tiré celui de *beryllium* pour le métal. Ce minéral contient 13 $\frac{2}{3}$ pour cent. de glucine Elle y est combinée avec de l'acide silicique et de l'alumine. On pulvérise bien le béryl dans un mortier de porphyre, puis on lave la poudre par suspension, pour en retirer les parties les plus fines, que l'on fait fondre ensuite dans un creuset de platine, avec 3 parties de carbonate potassique. La masse calcinée est dissoute dans l'acide hydrochlorique, on évapore la dissolution doucement jusqu'à siccité, et on dissout le résidu dans l'eau, qui laisse l'acide silicique. La liqueur, qui contient du chlorure aluminique et du chlorure glucique, est précipitée par l'ammoniaque caustique. On lave bien le précipité, et, sans le sécher, on le fait macérer avec une dissolution de carbonate ammonique, qui dissout la glucine, sans attaquer l'alumine. Mais il faut employer pour cela une très-grande quantité du sel ammonique. On filtre la liqueur, et on chasse le carbonate par l'ébullition. Il se précipite une poudre blanche, qui est du carbonate glucique. Ce sel, bien lavé, séché, puis calciné au rouge, donne la glucine pure et exempte d'acide carbonique.

Quand on a besoin d'une quantité plus considérable de glucine, on dissout dans de l'acide sulfurique étendu,

les terres précipitées ensemble par l'ammoniaque caustique, on ajoute du sulfate potassique à la dissolution, et l'on fait cristalliser le sulfate aluminico-potassique, sel double, qui est l'alun. Lorsqu'il ne se forme plus d'alun, on décante l'eau-mère, qui est très-concentrée, on l'étend avec de l'eau, et on précipite la terre avec de l'ammoniaque. Elle est plus facile à laver lorsqu'on la précipite par le carbonate ammonique, à la chaleur de l'ébullition.

La glucine pure n'a ni odeur ni saveur. Elle est complètement insoluble dans l'eau, avec laquelle elle forme une pâte, qui a bien quelque liant, mais qu'on ne peut pas mouler. Elle est infusible, et ne durcit pas au feu comme l'alumine. Sa pesanteur spécifique est de 2,967. Elle est soluble, comme l'alumine, dans les alcalis fixes caustiques; mais l'ammoniaque ne la dissout pas. Elle se dissout très-facilement dans les carbonates alcalins, et surtout dans le carbonate ammonique. Sa solubilité dans la potasse caustique porte à la confondre avec l'alumine; mais elle diffère de cette terre par sa solubilité dans le carbonate ammonique, en ce qu'elle ne donne pas d'alun quand on la met en contact avec l'acide sulfurique et la potasse, enfin en ce qu'elle ne devient pas bleue quand on la traite, comme l'alumine, par la solution de cobalt. Le fluorure glucinico-potassique, qui se précipite en paillettes cristallines de sa dissolution chaude, fournit aussi un caractère qui permet de distinguer la glucine des autres terres. L'affinité de la glucine pour les acides est plus forte que celle de l'alumine, mais plus faible que celle de la magnésie. Elle forme des sels sucrés et astringens, qui lui ont valu son nom (de γλυκὺς, doux); mais l'yttria, le plomb et le cérium produisent aussi des sels sucrés, ce qui devrait faire préférer le nom que lui donnent les chimistes allemands.

Elle est composée de 68,83 parties de radical métallique et 31,17 d'oxigène.

Il existe aussi un *hydrate glucique*, que l'on obtient en précipitant le chlorure glucique par l'ammoniaque

en excès. C'est une poudre volumineuse et blanche, qui ressemble parfaitement à l'hydrate aluminique. On ignore encore quelles sont les proportions de ses principes constituans. Il attire l'acide carbonique, quand on le fait sécher à l'air libre.

Sulfure glucique. Ce sulfure se forme quand on chauffe du glucium jusqu'au rouge dans des vapeurs de soufre, au milieu desquelles le métal brûle avec presque autant d'éclat que dans le gaz oxigène. Le sulfure est une masse grise, non fondue. Il se dissout un peu dans l'eau, sans se décomposer. Les acides le décomposent, et en dégagent du gaz sulfide hydrique. C'est une sulfobase passablement forte, qui forme des sulfosels solubles avec presque tous les sulfides. Quoique l'hydrate glucique seul ne se décompose pas quand, après l'avoir délayé dans de l'eau, on dirige un courant de sulfide hydrique à travers la bouillie, sa décomposition a lieu lorsqu'il est mêle avec un sulfide, tel, par exemple, que le sulfide d'arsenic ou de molybdène, et l'on obtient un sulfosel de glucium dissous.

Phosphure de glucium. On l'obtient en chauffant le glucium jusqu'au rouge dans du phosphore gazéiforme. Le métal brûle avec un vif dégagement de lumière. Le phosphure est gris, pulvérulent, et quand on le jette dans l'eau, il dégage du gaz phosphure trihydrique.

II. *De l'yttrium.*

Ce métal a été isolé pour la première fois par Wœhler, qui l'a obtenu de la même manière absolument que les deux précédens. La décomposition s'opère aussi avec un très-vif dégagement de chaleur et de lumière. Lorsqu'on dissout dans l'eau la masse qui en résulte, l'yttrium se sépare en petites paillettes douées d'un éclat métallique parfait. Après avoir été lavé et séché, il représente, en cet état, une poudre brillante d'un gris noirâtre, composée de petites paillettes métalliques. Cet aspect cristallin et métallique le distingue parfaitement

Digitized by Google

de l'aluminium et du glucium. Frotté avec le brunissoir, il prend une couleur métallique beaucoup plus foncée que celle de l'aluminium. A la température ordinaire de l'atmosphère, il ne s'oxide ni à l'air ni dans l'eau. Quand on le fait rougir à l'air, il prend feu, brûle avec beaucoup d'éclat, et se convertit en yttria. Cette combustion est accompagnée, dans le gaz oxigène, de la déflagration la plus éclatante qu'on puisse imaginer. L'yttria qui en résulte porte des marques sensibles de fusion. L'yttrium se dissout dans les acides étendus, avec dégagement d'hydrogène. Plongé dans une dissolution de potasse caustique, il s'oxide et décompose l'eau, quoique avec un peu de lenteur. L'ammoniaque, au contraire, n'exerce aucune action sur lui.

L'*yttria* a été découverte, en 1794, par Gadolin, dans un minéral d'Ytterby, en Roslagen, qu'on appela d'abord *yttérite*, puis *gadolinite*. Ekeberg l'examina ensuite, la fit mieux connaître, et la trouva en outre combinée, avec un nouveau métal, dans un minéral auquel il donna le nom d'*yttrotantalite*. On l'a rencontrée aussi dans l'orthite et le pyrorthite. Enfin, on la trouve encore dans deux minéraux très-rares, le fluorure yttrique et le phosphate yttrique. Jusqu'à présent elle n'a été rencontrée que dans la péninsule Scandinave, et dans l'île Bornholm de la mer Baltique.

L'yttria est, par conséquent fort rare. Voici quel est le procédé qu'on suit pour l'extraire de la gadolinite, minéral composé d'yttria, d'acide silicique, d'oxide ferreux et d'oxide céreux. On pulvérise ce minéral, et on le fait dissoudre dans l'eau régale; on sépare l'acide silicique, en filtrant la liqueur, on mêle celle-ci avec des cristaux de sulfate potassique, et on laisse le mélange en repos pendant vingt-quatre heures. Il faut avoir soin de mettre plus de sulfate que le liquide ne peut en dissoudre; le mieux est d'employer une croûte de cristaux, et de la disposer de manière qu'elle soit en partie saillante hors de la liqueur. A mesure que celle-ci se sature, il se précipite une poudre blanche ou quel-

quefois jaunâtre, qui est un sel double de sulfate potassique et de sulfate céreux. Ce sel est soluble dans l'eau pure, mais insoluble dans une dissolution saturée de sulfate potassique. On filtre ensuite le mélange; on lave le précipité avec une dissolution saturée de sulfate potassique dans l'eau, puis on neutralise la liqueur filtrée avec de l'ammoniaque caustique, et l'on précipite l'oxide ferrique par le succinate ammoniqne. Le précipité est reçu sur un filtre, et la liqueur est précipitée de nouveau par l'ammoniaque caustique. Le précipité qui se forme alors, est du soussulfate yttrique, mêlé avec un peu d'oxide manganeux. Pour le débarrasser de cet oxide et de l'acide, on le fait macérer, tandis qu'il est encore humide, avec du carbonate ammonique dissous dans une grande quantité d'eau; on filtre la liqueur, et on chasse l'ammoniaque par l'ébullition; le dépôt qu'on obtient est du carbonate yttrique. Si la dissolution de carbonate ammonique est trop concentrée, il arrive que la terre, sans se dissoudre, se combine avec une certaine quantité de ce sel, et produit une poudre grenue blanche. On dépouille l'yttria de l'acide carbonique en la faisant rougir.

L'yttria est insoluble dans l'eau, insipide, infusible et sans couleur, quand elle ne contient point de manganèse. Cependant il est rare qu'on parvienne à l'obtenir parfaitement incolore, et il est incertain si la teinte jaunâtre tient à des matières étrangères, ou si elle appartient réellement à la terre. Quand elle contient une petite quantité d'acide sulfurique, elle est toujours d'un blanc de neige. Elle est plus pesante que la baryte : sa pesanteur spécifique s'élève à 4,842. Elle est absolument insoluble dans les alcalis caustiques, et ce caractère la distingue des deux terres précédentes; mais les carbonates alcalins, et surtout le carbonate ammonique, la dissolvent, quoiqu'en moins grande quantité que la glucine. Elle se distingue principalement de cette dernière, en ce que le cyanure ferroso-potassique la précipite. Elle forme avec les acides des sels sucrés, dont quelques-uns

Digitized by Google

donnent des cristaux de couleur améthyste. Ce qui la distingue le mieux des autres terres, c'est que son sulfate produit de petits cristaux ayant cette teinte, qui s'effleurissent par l'effet de la chaleur, et qui sont remarquables par la lenteur excessive avec laquelle ils se dissolvent dans l'eau. Elle le cède aux alçalis et aux terres alcalines, sous le rapport des affinités. La coloration de ses sels, et la propriété qu'elle a, d'être précipitée par le cyanure ferroso-potassique, propriété que, parmi toutes les terres, elle partage seulement avec la thorine, sont deux circonstances qui, au moment même où elle fut découverte, conduisirent à penser qu'elle devait être de nature métallique.

Elle est composée de 80,1 parties du radical métallique et 19,9 d'oxigène.

Il existe un *hydrate yttrique*, que l'on obtient en précipitant le chlorure yttrique par un excès d'ammoniaque. (Cet alcali ne précipite du nitrate ou du sulfate-yttrique que des soussels.) C'est une poudre blanche et volumineuse. On ne connaît point encore les proportions de ses principes constituans. Après la dessiccation, l'hydrate devient blanc de lait et opaque. Il attire facilement l'acide carbonique en se desséchant. Quand on le calcine, il abandonne son eau, et devient ordinairement d'un jaune-pâle et grisâtre. S'il prend une teinte brune, c'est une preuve qu'il contient de l'oxide manganique. On le dissout alors dans l'acide nitrique; on évapore la dissolution jusqu'à siccité, et on fait chauffer le sel, sur un bain de sable, à peu près jusqu'au degré auquel l'étain entre en fusion : le nitrate manganeux qu'il contient se trouve alors décomposé, par l'oxidation de l'oxide manganeux aux dépens de l'acide nitrique. On dissout ensuite le sel dans une très-petite quantité d'eau; on filtre la liqueur incolore, qui a presque la consistance de sirop, à travers du papier; on l'étend d'eau, et on la précipite par la potasse caustique; ce qui procure un hydrate yttrique presque entièrement exempt de manganèse. Si l'on ne veut point avoir la terre à l'état

d'hydrate, on se sert d'ammoniaque pour opérer la précipitation, et on fait rougir le produit, afin de chasser l'acide nitrique qui s'y trouve encore. La masse brune et chargée de manganèse, qui refuse de se dissoudre, donne une liqueur brune lorsqu'on essaie de la laver; on évapore cette liqueur, et on la traite comme il vient d'être dit, pour en séparer l'oxide manganique.

Sulfure yttrique. L'yttrium s'enflamme dans le soufre gazeux. Le sulfure est gris, pulvérulent et insoluble dans l'eau, dans laquelle il ne se décompose pas. Les acides le dissolvent, avec dégagement de gaz sulfide hydrique. C'est une sulfobase assez forte.

Phosphure d'yttrium. Il se forme, avec dégagement de lumière, quand on fait chauffer le métal dans du phosphore gazéiforme. Il est d'un gris noirâtre, pulvérulent, et dégage dans l'eau du gaz phosphure trihydrique.

12. *Du zirconium.*

Dans l'état où nous connaissons ce corps combustible, il diffère beaucoup des métaux proprement dits par ses caractères extérieurs (1). Voici quel est le procédé à l'aide duquel on l'obtient.

On pulvérise du fluorure zirconico-potassique, on le chauffe pour en chasser toute l'humidité; et on le mêle dans un tube de fer ou de verre, avec du potassium fondu. A cet effet on introduit le métal et le sel par couches alternatives dans le tube, on chauffe assez le mélange pour fondre le potassium, et on mêle bien les deux corps, au moyen d'une tige de fer. Alors on fait chauffer le tube au-dessus d'une lampe à esprit de vin, ou entre des

(1) Quand on a égard aux caractères extérieurs du zirconium, il paraît devoir être rangé parmi les métalloïdes, près du bore et du silicium. Mais comme il faut prendre aussi en considération les propriétés de l'oxide, et que, parmi les oxides des métalloïdes, il ne s'en trouve pas un seul qui soit base salifiable, j'ai mieux aimé placer le zirconium ici.

charbons, jusqu'à ce qu'il commence à rougir. Le potassium prend la place du zirconium, et la masse se change en un mélange de zirconium et de fluorure potassique. Quand elle est refroidie, on la jette dans de l'eau; il se fait un léger dégagement de gaz, et il se précipite une poudre noire, qui est du zirconium, et qu'on lave avec soin.

Dans cet état, le zirconium ressemble parfaitement à de la poudre de charbon. Après la dessication, il est terreux et on peut le frotter avec un corps dur sans qu'il acquière le moindre éclat. Mais il est très-inflammable et brûle vivement, presque avec explosion. Il a, sous ce rapport, la propriété paradoxale de brûler, et de se convertir partiellement en zircone, tant dans le gaz hydrogène que dans le vide, lorsqu'on le fait chauffer très-doucement. Ce phénomène tient à ce que le zirconium dont il s'agit est mêlé d'une manière intime avec de l'hydrate zirconique, aux dépens de l'eau duquel il brûle, tandis que le dégagement soudain du gaz hydrogène produit une sorte de faible explosion. Or, cet hydrate, provient de ce qu'une partie du sel sur lequel on opère, n'est point décomposée par le potassium; de sorte que la potasse qui se forme, avec dégagement de gaz hydrogène, quand on traite la masse par l'eau, en précipite de l'hydrate zirconique. Ce qu'il y a de mieux à faire, pour écarter cet hydrate, c'est de ne pas se servir d'eau bouillante pour laver la masse, de mettre le zirconium, sans le dessécher, dans de l'acide hydrochlorique concentré, préalablement étendu d'un poids d'eau égal au sien, et de l'y laisser en digestion, pendant six ou huit heures, à une température de + 40 degrés. L'acide dissout peu à peu l'hydrate, et attaque à peine le zirconium, quoiqu'il produise toujours un léger dégagement de gaz hydrogène. Après qu'on a séparé le sel zirconique par la filtration, on lave le zirconium, d'abord avec une dissolution de sel ammoniac, puis, quand celle-ci a enlevé tout le chlorure zirconique, avec de l'alcool. Lorsqu'on emploie de l'eau pour exécuter ce lavage, la

liqueur qui passe est d'abord brunâtre, puis noire et opaque, et il finit par ne plus rester sur le papier qu'assez de zirconium pour le colorer. Dans ce cas, le zirconium n'est point dissous par l'eau, mais il ne fait que s'y diviser au point de pouvoir passer à travers le papier. Il se précipite ensuite peu à peu de lui-même, lorsqu'on laisse la liqueur en repos, surtout si on la chauffe; mais il passe également à travers le papier quand on le lave avec de l'eau bouillante. Si l'on ajoute du sel ammoniac à la liqueur noire qui a traversé le filtre, le zirconium s'en sépare sur-le-champ.

Le zirconium, débarrassé du sel ammoniac par l'alcool, se présente, après la dessiccation, sous forme d'une poudre noire, qui acquiert un brillant gris de fer quand on la frotte avec le brunissoir, et qui, lorsqu'on la comprime fortement, se réunit en paillettes brillantes, analogues à de la plombagine. Dans cet état, il n'a pas la propriété de conduire l'électricité, ou du moins une électricité peu intense, telle que celle qui se développe par le contact. Si on le fait rougir dans du gaz hydrogène ou dans le vide, il n'éprouve aucun changement, et n'entre pas en fusion à la température qui suffit pour fondre le verre. Quand on le fait rougir dans le vide, et qu'après le refroidissement du vase on y fait rentrer l'air, il s'échauffe, et si le vase est large, ou si l'on jette le zirconium dehors, il s'enflamme et brûle. Si, au contraire, le vase est simplement un tube, et qu'après l'introduction de l'air on laisse le zirconium se refroidir avant de le retirer, il ne s'enflamme point quand on le jette hors du tube. Ce phénomène paraît donc être de la même nature que celui qui a lieu quand de l'air est mis en contact avec du charbon, qui a été rougi dans le vide, c'est-à-dire qu'il semble dépendre de la condensation de l'air dans le corps poreux.

A l'air libre, le zirconium s'enflamme bien au-dessous de la chaleur rouge, brûle tranquillement, et se convertit en zircone blanche comme de la neige, avec un fort dégagement de lumière. Celui qui contient de

Digitized by Google

l'hydrate zirconique brûle en un instant, et se trouve lancé de tous les côtés. Mêlé avec du chlorate potassique, il s'enflamme par une violente percussion, mais brûle sans détoner. Il ne brûle pas avant le rouge naissant dans le nitre ou le chlorate potassique fondus. Mêlé et échauffé avec du carbonate potassique, il brûle aux dépens de l'acide carbonique, avec un faible dégagement de lumière. Il s'enflamme aussi avec le borax fondu, mais seulement aux dépens de son eau. La même chose arrive, quand on le fait fondre avec les hydrates alcalins.

Le zirconium n'est point attaqué, à la température ordinaire, par les acides sulfurique et hydrochlorique concentrés. Ces acides agissent même à peine sur lui par une ébullition prolongée, et il se dégage alors une petite quantité de gaz hydrogène. L'acide nitrique et l'eau régale ne paraissent pas jouir d'une faculté dissolvante beaucoup plus prononcée. Au contraire, l'acide hydrofluorique dissout le zirconium sans le secours de la chaleur et en dégageant du gaz hydrogène. Un mélange d'acide hydrofluorique et d'acide nitrique le dissout avec beaucoup de violence. Il n'est pas soluble dans les alcalis caustiques, lorsqu'on le fait digérer ou bouillir avec leur dissolution aqueuse.

Nous ne lui connaissons jusqu'à présent qu'un seul oxide, qui est la *zircone*.

Cette terre a été découverte, en 1789, par Klaproth. La nature nous l'offre très-rarement, et dans un bien petit nombre de combinaisons. Elle tire son nom du *zircon*, minéral qui est un silicate zirconique, et qu'on range parmi les pierres gemmes, quand il est transparent; mais lorsqu'il est d'un rouge foncé, on l'appelle *hyacinthe*. Le zircon est assez répandu dans les montagnes syénitiques de la côte sud-est de la Norwége, et l'hyacinthe se trouve dans le sable volcanique, en France, à Ceylan et dans quelques autres localités.

Il est plus difficile de décomposer ce minéral que la plupart des autres, et il est indispensable de

le faire fondre avec de l'hydrate potassique ou sodique. Mais celui-ci attaque les creusets dans lesquels s'opère la fusion. On commence par pulvériser le zircon ou l'hyacinthe, et laver la poudre à grande eau pour en extraire seulement les parties très-fines; ensuite on la mêle très-intimement avec trois fois autant de carbonate potassique, et on la fait rougir doucement dans un creuset de platine; puis on met au milieu de la masse, l'un après l'autre, et de manière qu'ils ne puissent pas toucher immédiatement au creuset, de petits morceaux d'hydrate sodique, qui, lorsqu'il entre en fusion, est absorbé par le sel poreux; on évite de cette manière le jaillissement que, sans cela, l'eau de l'hydrate qui se fond, produirait en s'échappant. On couvre le creuset avec son couvercle, et on le tient pendant trois quarts d'heure au rouge blanc. La masse fondue est dissoute ensuite dans de l'acide hydrochlorique étendu; on filtre la liqueur, on l'évapore presqu'à siccité, mais pas tout-à-fait; puis on y ajoute de l'eau, on la débarrasse par la filtration de l'acide silicique devenu alors insoluble, et on la précipite par l'ammoniaque caustique. Le précipité, qui est de l'hydrate zirconique, est lavé, séché et rougi au feu.

Quand on se sert, pour préparer la zircone, de l'hyacinthe de Ceylan, ou d'Expailly en France, qu'on obtient souvent à bon marché, on fait rougir les cristaux avant de les pulvériser, et on ne prend que ceux auxquels le feu a fait perdre leur couleur, qui sont devenus limpides, incolores et sans taches. La zircone qu'ils donnent est pure, et exempte d'oxide ferrique. Mais si l'on emploie des zircons ou des hyacinthes non choisies, cette terre contient beaucoup d'oxide ferrique, dont il faut la purger. On y parvient de plusieurs manières :

1° On dissout l'hydrate zirconique dans de l'acide tartrique, et l'on verse dans la dissolution de l'ammoniaque en excès, qui n'en précipite rien. Ensuite on ajoute du sulfhydrate ammonique, qui précipite le fer, à l'état de sulfure, qu'on laisse se déposer dans

un flacon bouché, en un endroit chaud. Quand la liqueur s'est éclaircie, on la filtre, on l'évapore à siccité, et l'on fait rougir le résidu dans un creuset découvert, jusqu'à ce qu'il soit devenu blanc : c'est alors de la zircone exempte de fer. Il est à remarquer qu'on ne doit pas laver le sulfure de fer, parce que l'eau de lavage en entraînerait une petite quantité.

2° On se procure une dissolution de sulfate potassique dans l'eau, saturée au point d'ébullition, et on la mêle avec une dissolution neutre de zircone, jusqu'à ce qu'il ne se fasse plus de précipité. Le sel de potasse enlève au sel de zircone une partie de son acide, et passe à l'état de sursulfate potassique, tandis qu'il se précipite un soussel zirconique exempt de fer, qu'on lave bien avec de l'eau, puisqu'on met digérer avec une dissolution d'hydrate potassique ou sodique, pour enlever tout l'acide sulfurique; après quoi on lave soigneusement le résidu, et on le fait sécher. La dissolution précipitée par le sulfate potassique contient encore un peu de zircone, qu'on peut précipiter par la potasse, et soumettre au même traitement.

3° On fait bouillir de l'hydrate zirconique, encore humide, avec une dissolution d'acide oxalique, qui dissout l'oxide ferrique, et laisse un oxalate zirconique insoluble. On calcine ce dernier, après l'avoir lavé, ou bien on le traite par la potasse caustique, afin d'enlever l'acide oxalique.

4° On évapore du chlorure zirconique avec excès d'acide hydrochlorique jusqu'au point de cristallisation. Les cristaux sont lavés soigneusement avec de l'acide hydrochlorique, qui enlève le fer, mais ne dissout qu'une quantité insignifiante de chlorure zirconique; on dissout celui-ci dans l'eau, et on le précipite par l'ammoniaque caustique.

On reconnaît que la zircone ne contient point de fer, quand le sulfure de potassium ou celui d'ammonium ne la noircit pas.

La zircone pure et calcinée est une poudre blanche

et infusible, qui brille d'un éclat éblouissant à la flamme du chalumeau. Elle est si dure, qu'elle raie le verre. Sa pesanteur spécifique est de 4,3. Klaproth dit qu'elle s'agglomère à une forte chaleur : je n'ai pas fait la même observation, et cet effet tient à la présence de substances étrangères. Après avoir été rougie au feu, elle est insoluble dans les acides, à l'exception de l'acide sulfurique concentré. La meilleure manière de lui rendre alors sa solubilité, consiste à la réduire en une poudre fine, sur laquelle on verse de l'acide sulfurique étendu d'une quantité d'eau égale à la sienne, et à mettre digérer le mélange dans un creuset de platine, jusqu'à ce que l'eau soit évaporée; après quoi on chasse l'excès d'acide par la chaleur, sans cependant élever la température jusqu'au rouge. Il reste du sulfate zirconique, qui est peu soluble dans l'eau froide, mais qui se dissout très-bien dans l'eau bouillante.

La zircone est composée de 73,69 partie de zirconium et 26,31 d'oxigène; 100 parties de zirconium en absorbent 35,703 d'oxigène pour la produire.

L'*hydrate zirconique* précipité des dissolutions de la terre par l'ammoniaque caustique, et une matière blanche, volumineuse et demi-gélatineuse, qui se dissout de suite dans les acides, tant qu'elle est encore humide, mais qui, après avoir été lavée à l'eau bouillante ou séchée, n'est plus dissoute que très-lentement, même par les acides concentrés. Elle se contracte beaucoup en se desséchant, et acquiert de la demi-transparence. Si on la chauffe jusqu'au rouge, on voit éclater de la lumière au moment où elle commence à rougir, absolument comme si la terre avait pris feu et brûlait pour un instant. On a cru, pendant quelque temps, que ce phénomène était simultané avec le dégagement de l'eau; mais celle-ci s'échappe avant qu'il ait lieu. Il est de la même nature que ceux dont je parlerai plus tard à l'occasion de l'oxide chromique, de l'oxide ferrique, des antimoniates métalliques, du silicate yttrique, de l'acide titanique et de l'acide tantalique,

qui tous présentent cela de particulier qu'ils résistent ensuite, plus ou moins complètement, à l'action des réactifs employés par la voie humide. La zircone aussi est insoluble dans les acides, quand elle a présenté ce phénomène lumineux. La terre qui reste après que l'hydrate a été calciné, forme des grumeaux qui ne sont pas parfaitement blancs, et qui ont l'éclat nacré.

L'hydrate zirconique est soluble en petite quantité dans le carbonate ammonique. La dissolution s'opère avec lenteur et difficulté. Les carbonates des alcalis fixes ne le dissolvent point. Mais si l'on précipite un sel zirconique par du carbonate potassique, et qu'on ajoute un excès de celui-ci, la zircone se dissout. Pour faire cette expérience, il convient de verser goutte à goutte la dissolution de zircone dans celle du carbonate alcalin, en remuant toujours. Si l'on ajoute plus de sel zirconique qu'il ne peut s'en dissoudre sur-le-champ, de manière qu'une portion du précipité puisse se réunir, ce dernier ne se dissout qu'avec une lenteur extrême. Le bicarbonate alcalin dissout beaucoup plus de zircone que le carbonate. Quand cette solution est saturée, elle se trouble par l'ébullition, et la zircone se précipite à mesure que l'acide carbonique se dégage. La terre qui reste dans la dissolution n'en est plus précipitée par l'ébullition; mais en peut l'obtenir en versant du sel ammoniac dans la liqueur, et la faisant bouillir de nouveau, parce que le carbonate ammonique, qui était alors devenu le dissolvant, se volatilise, et laisse la terre. Le précipité qui se forme ainsi par l'ébullition est de l'hydrate, et ne contient point d'acide carbonique. Quand on fait chauffer une dissolution saturée de carbonate zirconique dans le carbonate ammonique, la terre se précipite sous forme de gelée, et quelque temps qu'on fasse bouillir celle-ci avec un sel ammonique, il ne s'en dissout rien; ce qui est le contraire de ce qui arrive à l'yttria et à la glucine, lorsqu'on les traite de la même manière.

La zircone a beaucoup de tendance à produire des

sels basiques, dont plusieurs sont solubles dans l'eau. Ses sels neutres ont une saveur purement styptique, sans goût sucré. Elle se distingue des autres terres proprement dites surtout, par la propriété qu'elle a d'être précipitée d'une dissolution neutre par l'addition du sulfate potassique.

L'hydrate zirconique est composé de 87,11 parties de zircone et 12,89 d'eau, dont l'oxigène est moitié de celui de la terre.

Sulfure de zirconium. — On l'obtient, en chauffant du zirconium avec du soufre dans du gaz hydrogène ou dans le vide. La combinaison s'opère avec un faible dégagement de lumière. Ce sulfure est un corps pulvérulent, d'un brun cannelle-foncé, qui ne conduit pas l'électricité, et qui n'acquiert ni liant ni éclat sous l'action du brunissoir. Les acides sulfurique, nitrique et hydrochlorique ne le dissolvent point. L'eau régale l'attaque lentement par l'ébullition. L'acide hydrofluorique le dissout facilement, avec dégagement de gaz sulfide hydrique. L'hydrate potassique ne le dissout point, et quand on fait fondre ces deux corps ensemble, on obtient du sulfure de potassium et de la zircone.

Carbure de zirconium. — Il paraît se produire quand on réduit le sel zirconique avec du potassium contenant du charbon. Dans ce cas, le zirconium, traité par l'acide hydrochlorique, répand la même odeur que la fonte de fer soumise à l'action de cet acide. Lorsqu'on le calcine, il donne de la zircone grise, qui retient dans son intérieur si fortement du charbon non brûlé, qu'on a de la peine à la blanchir par la calcination.

13. *Du thorium.*

Ce métal a été trouvé tout récemment en un seul endroit, à l'état d'oxide, combiné avec l'acide silicique; c'est à l'île Lœvœn qu'on l'a rencontré, près de la petite ville de Brevig en Norwége, située sur la côte méridionale de la mer du Nord.

Digitized by Google

Le minerai qui le renferme est appelé *thorite* : il est noir, brillant et ressemble à l'obsidian. Il contient 57 pour cent de thorine, plus, de la chaux, de la magnésie, des oxides de fer, de manganèse, d'urane, de plomb, d'étain et un peu d'alcali, combinés tous avec de la silice et de l'eau. C'est en faisant l'analyse de ce minerai, découvert, en 1828, par le ministre Esmarck, que j'ai trouvé ce nouveau métal, dont le nom dérive de celui de l'ancien dieu scandinave, Thor (1).

On se procure le thorium au moyen du chlorure thorique anhydre et du potassium, par le même procédé qui a été indiqué à l'aluminium. On peut aussi le retirer du fluorure double thorique et potassique à l'aide du potassium; mais la réduction est moins complète. On peut y procéder dans les vases de verre; car il ne se dégage pas, durant l'opération, une chalenr bien considérable. On jette la masse refroidie dans l'eau, qui enlève le sel potassique, ainsi que l'excès de potassium, et laisse le thorium, sous forme d'une poudre pesante, d'un gris de plomb foncé, et qui, frottée avec un corps dur, donné un trait doué de l'éclat métallique. Il a généralement beaucoup de ressemblance avec l'aluminium. Ni l'eau froide, ni l'eau chaude ne l'oxident; mais, quand on le chauffe doucement au contact de l'air, il prend feu bien au-dessous du rouge, et brûle avec un éclat extraordinaire; pendant la combustion, le métal présente une masse brillante de feu, cohérente et très-élargie. L'oxide blanc qui reste, et qui est la thorine, n'offre aucune trace de fusion. La combustion éclatante, due à la grande division du métal, annonce déjà qu'aucune de ses parties n'est fondue par l'effet de la chaleur extrême qui se développe.

---

(1) Si l'on n'a pas convenablement fait mention de ce métal dans le 1er vol., cela tient uniquement à ce qu'il n'était pas encore découvert, lors de la publication de cette partie de l'ouvrage. J'avais appelé thorine, il y a quelques années, une matière problématique, que j'ai reconnue depuis, n'être que du sousphosphate d'yttria.

Le thorium pulvérulent, traité par les acides, s'y dissout au premier instant en petite dose, avec dégagement de gaz hydrogène; mais bientôt la dissolution s'arrête. Il résiste ensuite assez bien à l'action dissolvante des acides sulfurique et nitrique aqueux; de sorte qu'on peut le mettre digérer avec ces acides, sans qu'il en soit dissous en quantité notable; mais, après un plus grand laps de temps, la dissolution devient peu à peu complète. On peut employer ce moyen, déjà indiqué au sujet de l'extraction du zirconium, pour séparer la thorine qui se trouverait mêlée avec la poudre métallique, en faisant digérer le mélange avec de l'acide sulfurique. L'acide hydrochlorique dissout lentement le thorium avec dégagement de gaz hydrogène, même à froid, mais la dissolution se fait avec rapidité, par le secours de la chaleur. L'acide hydrofluorique, au contraire, agit à peu près comme l'acide sulfurique. Les alcalis caustiques n'exercent aucune action sur lui, par la voie humide.

La *thorine* est le seul oxide que le thorium paraisse former. Pour l'extraire de la thorite, on fait digérer le minerai réduit en poudre, avec l'acide hydrochlorique; il se dégage du chlore, et la masse se trouve entièrement convertie en une gelée jaune, que l'on dessèche au bain-marie. Le résidu sec est repris par l'eau, et la dissolution filtrée, soumise à l'action d'un courant de gaz sulfide hydrique qui précipite un peu de sulfure d'étain et de sulfure de plomb. On filtre de nouveau, on fait bouillir, et après avoir précipité la terre par l'ammoniaque caustique, on la lave avec soin. Le précipité est un mélange de thorine et d'oxides de fer, de manganèse et d'urane. On le dissout, encore humide, dans l'acide sulfurique étendu, et on évapore la dissolution, jusqu'à ce qu'il ne reste que peu de liquide. Pendant l'évaporation, il se dépose une masse abondante, blanche, molle, et peu compacte, qui est du sulfate thorique neutre, doué de la propriété singulière d'être à peine soluble dans l'eau chaude, et surtout dans l'eau bouillante; tandis qu'à froid, il se dissout en quantité assez considérable dans ce liquide. On décante l'eau-mère, qui

Digitized by Google

est acide, on porte le sulfate sur un filtre, et on le lave à plusieurs reprises avec de l'eau bouillante, puis on le sèche, et on le calcine fortement, la terre reste parfaitement pure et blanche. L'eau-mère acide et les eaux de lavages renferment encore de la thorine. On sature l'excès d'acide par le carbonate potassique, on réduit la liqueur à un moindre volume, et on la mêle avec deux fois son volume d'une dissolution saturée, au point de l'ébullition, de sulfate potassique. Il se précipite un sulfate double potassique et thorique, absolument insoluble dans une dissolution froide et saturée de sulfate potassique, quoique assez soluble dans l'eau pure, surtout chaude. Le sel double est bien lavé avec une dissolution de sulfate potassique, puis dissous et précipité par de l'alcali caustique, la terre précipitée est lavée, séchée, et calcinée jusqu'au rouge. Dans cet état, elle a ordinairement une légère nuance jaune, provenant d'un peu d'oxide manganique adhérant, et qui peut être éliminé par le moyen cité plus haut. Ce n'est qu'en faisant rougir la thorine qu'on peut l'obtenir parfaitement libre de toute combinaison. Elle retient l'oxigène avec tant de force, qu'on ne peut la réduire par le potassium, ni à l'état isolé, ni à celui d'oxisel. Elle est infusible. Sa densité est de 9,402, et se trouve par conséquent supérieure à celle de toutes les autres terres, et même à celle du fer et du cuivre métalliques.

Pour obtenir la thorine à l'état d'*hydrate*, on précipite ses dissolutions salines par la potasse caustique. L'ammoniaque mise en excès en précipite également de l'hydrate, et non pas un soussel.

L'hydrate thorique est gélatineux, se dépose promptement au fond des vases, et se contracte beaucoup par la dessiccation. Lorsqu'il est séché à l'air, il absorbe de l'acide carbonique; il faut donc le sécher dans le vide, au moyen de l'acide sulfurique. Encore humide, il se dissout aisément dans les acides, mais beaucoup moins lorsqu'il a été séché. Ses combinaisons saturées avec les

acides ont une saveur purement styptique. Les alcalis caustiques ne dissolvent pas l'hydrate thorique. Les carbonates alcalins le dissolvent au contraire, et sa solubilité augmente en raison de leur concentration. Le carbonate ammonique le dissout aussi, mais plus à froid qu'à chaud; de sorte que quand on bouche bien une dissolution saturée à froid, et qu'on la chauffe à + 50° ou 60°, elle se trouble et dépose une grande partie de l'hydrate, qui se redissout, après le refroidissement, au bout de quelques heures. L'ammoniaque ne précipite pas l'hydrate thorique de sa dissolution saturée dans le carbonate ammonique, comme il en précipite la zircone; au contraire, le pouvoir dissolvant du carbonate en est accru. L'hydrate fortement calciné, abandonne son eau et la thorine qui reste est très-dure, et très-difficile à réduire en poudre.

Aucun acide, excepté l'acide sulfurique, ne dissout la thorine calcinée au rouge. Pour qu'elle se dissolve dans cet acide, il faut la pulvériser avec le plus grand soin, et la mettre digérer long-temps dans de l'acide sulfurique étendu de la moitié de son poids d'eau; on chasse eusuite l'excès d'acide par une légère chaleur, et on obtient ainsi une masse saline, qui se dissout plus ou moins lentement dans l'eau. La calcination avec les alcalis caustiques ou carbonatés ne la rend pas plus soluble dans les acides, et on peut en extraire l'alcali, soit par l'eau, soit par les acides. La terre qui reste alors ne peut être lavée qu'avec de l'eau acidulée; car elle forme avec l'eau pure une liqueur laiteuse, qui pénètre à travers le filtre. Des corps étrangers mêlés avec la terre peuvent en être extraits par cette voie.

La thorine ne subit aucun changement au chalumeau. Le borax et le phosphate ammonico-sodique la dissolvent pendant la fusion en petite quantité, et quand la perle fondue et limpide en est saturée, elle devient d'un blanc de lait en refroidissant. Une perle froide et transparente ne devient pas opaque au flamber. L'yttria, la

glucine et la zircone perdent dans les mêmes circonstances leur transparence. Voici les caractères qui distinguent la thorine des autres terres.

1° La propriété toute particulière de son sulfate, d'être précipité par l'ébullition, et de se redissoudre totalement, quoique avec lenteur, dans l'eau froide, ce qui la distingue de tous les corps oxidés connus jusqu'à ce jour.

2° Elle diffère de l'alumine et de la glucine, en ce que ces dernières terres se dissolvent dans la potasse caustique.

3° La propriété qui distingue la thorine de l'yttria consiste en ce qu'elle forme, à l'état de sulfate, un sel double avec le sulfate potassique, qui se dissout dans l'eau, mais qui est insoluble dans une liqueur saturée de sulfate potassique.

4° Enfin, elle diffère de la zircone, qui possède comme elle la propriété de former un sel double semblable, en ce que le sel zirconique est presque insoluble dans l'eau pure, et en ce que les dissolutions des sels thoriques neutres sont précipitées par le cyanure ferroso-potassique; ce qui n'arrive pas aux sels zirconiques.

La thorine le cède dans ses affinités à la plupart des terres. Par la voie humide elle rivalise avec la zircone; mais, par la voie sèche, ses combinaisons sont beaucoup plus faciles à décomposer que celles de la zircone : ce qui paraît dépendre de l'action singulière qu'exerce la chaleur sur la thorine, et qui consiste à suspendre son affinité pour les autres corps. Elle est formée de 88,16 parties de thorium et de 11,84 parties d'oxigène, ou de 100 du premier et de 13,43 du second. L'hydrate thorique renferme 11,75 pour 100 d'eau, dont l'oxigène est égal à celui de la terre.

Sulfure thorique. On l'obtient en chauffant, en vase clos, un mélange de soufre et de thorium. Le soufre distille d'abord, jusqu'à ce que le thorium s'enflamme enfin et brûle avec vivacité dans le soufre gazeux. Le sulfure thorique se présente sous forme d'une poudre

jaune foncé, qui devient brillante par le frottement avec un corps dur, mais l'éclat qu'elle acquiert n'est nullement métallique.

Quand on chauffe le sulfure thorique dans un courant de gaz hydrogène, il ne subit aucun changement; dans un courant d'air atmosphérique, le thorium s'oxide avec sublimation de soufre, et passe à l'état de thorine avec un dégagement de lumière presque nul. Les acides sulfurique, nitrique et hydrochlorique l'attaquent à peine, même à chaud. Dans les premiers moments, il dégage des traces de gaz sulfide hydrique; ensuite il ne subit plus aucun changement. L'eau régale le dissout totalement à l'aide de la chaleur, et le transforme en sulfate thorique.

Phosphure thorique. Il se forme, avec dégagement de lumière, quand on chauffe du thorium dans du phosphore gazeux. Le composé qui en résulte a la couleur grise foncée et l'éclat métallique de la plombagine; l'eau ne l'altère pas, mais lorsqu'on le chauffe au contact de l'air, il brûle et se transforme en phosphate.

Digitized by Google

II DIVISION.

DES MÉTAUX ÉLECTRONÉGATIFS QUI FORMENT DE PRÉFÉRENCE DES ACIDES AVEC L'OXIGÈNE.

1. *Du sélénium.*

Ce corps a été découvert, en 1817, de la manière suivante. J'examinais, de concert avec J.-G. Gahn, la méthode dont on se servait autrefois à Gripsholm pour préparer l'acide sulfurique. Nous trouvâmes dans cet acide un sédiment, en partie rouge et en partie d'un brun clair, qui, traité par le chalumeau, répandait une odeur de rave pourrie et laissait un grain de plomb. Cette odeur avait été donnée par Klaproth comme un signe indiquant la présence du tellure. Gahn se rappela alors qu'il avait souvent remarqué l'odeur du tellure autour des endroits où l'on faisait griller la mine de cuivre à Fahlun, d'où avait été tiré le soufre employé à la fabrication de l'acide. L'espoir de trouver un métal si rare dans ce sédiment brun, me détermina à l'examiner.

Je fis donc rassembler tout le dépôt produit par la fabrication de l'acide sulfurique, en n'employant pendant quelques mois que du soufre de Fahlum, et après en avoir réuni une grande quantité, je le soumis à un examen détaillé, qui m'y fit découvrir un corps inconnu, dont les propriétés ressemblaient beaucoup à celle du tellure. Cette analogie me détermina à l'appeler *sélénium*, du mot grec σελήνη, qui signifie la lune, tandis que *tellus* est le nom de notre planète.

Le sélénium paraît être très-peu répandu dans la nature. En Suède, on le rencontrait autrefois combiné, tan-

Digitized by Google

tôt avec de l'argent et du cuivre, tantôt avec du cuivre seul, dans la mine de cuivre, aujourd'hui abandonnée de Skrickerum, en Smoland; à Atwidaberg et à Fahlun, on le trouve en petite quantité dans la galène cubique. On l'a rencontré, en Norwége, combiné avec du tellure et du bismusth. Il parait exister, en Transylvanie, dans quelques minéraux d'or qui contiennent du tellure. Enfin, il a été trouvé dernièrement, par Zinken, dans le Harz, combiné avec du plomb, du cuivre et du mercure; et, par Stromeyer, aux îles Lipari, combiné avec du soufre. On l'a également trouvé dans plusieurs sortes d'acide sulfurique d'Allemagne et d'Angleterre.

Quant à la manière d'obtenir ce métal, je vais décrire la méthode dont je me suis servi pour le retirer du limon briqueté qui se déposait sur le sol de la chambre de plomb, dans l'ancienne fabrique d'acide sulfurique de Gripsholm, quand on y employait du soufre de Fahlun. Ce dépôt contient une certaine quantité de sélénium, mêlé avec beaucoup de soufre et pas moins de sept métaux, savoir : du mercure, du cuivre, de l'étain, du zinc, de l'arsenie, du fer et du plomb. L'opération à l'aide de laquelle on le retire est, par conséquent, fort longue. On commence par faire digérer le dépôt pendant vingt-quatre à quarante-huit heures dans de l'eau régale, avec laquelle on en fait une boullie claire. Lorsque le mélange commence à sentir la rave pourrie, il faut ajouter une nouvelle portion d'eau régale. Quand la digestion est achevée, la masse a perdu sa couleur rouge, due au sélénium, et le soufre qui ne s'est point dissous a une teinte verdâtre-sale. On ajoute alors de l'eau, on filtre la liqueur, et on lave bien le soufre sur le filtre. La liqueur filtrée est précipitée par du gaz sulfide hydrique, qui en sépare le sélénium, accompagné du cuivre, de l'étain, de l'arsenie et du mercure. Le zinc et le fer restent en dissolution, et le plomb se trouve mêlé avec le soufre, à l'état de sulfate plombique insoluble. Le précipité qu'on obtient est d'un jaune-sale. On le redissout dans de l'eau régale concentrée, et on ne cesse

de remettre le soufre non dissous en digestion avec de nouvelle eau régale, que quand il a acquis une teinte citrine franche. La liqueur est évaporée jusqu'à ce qu'elle ait perdu la plus grande partie de l'acide qu'elle contient en excès. C'est alors un mélange de sulfate cuivrique, de chlorure stannique, de chlorure mercurique, d'un peu d'acide arsénique et d'une très-grande quantité d'acide sélénieux. On la mêle par petites portions avec une dissolution de potasse caustique, qui précipite les oxides cuivrique, stannique et mercurique. La liqueur alcaline est filtrée, et évaporée à siccité, puis on fait rougir le résidu dans un creuset de platine, pour enlever les traces de mercure qui peuvent s'y trouver encore. Alors on réduit rapidement la masse calcinée en poudre, dans un mortier chaud; on la mêle avec un poids égal au sien, ou un peu plus, de sel ammoniac également en poudre fine, on introduit le mélange dans une cornue de verre, et on le chauffe à une chaleur graduellement augmentée. Il se dégage de l'ammoniaque et de l'eau, qui contiennent un peu de sélénium en suspension, ce qui oblige à les recueillir dans un récipient; et, quand on pousse le feu, il se sublime du sélénium sous la forme d'un léger enduit noir ou brun. Si l'on chauffe le mélange lentement, il suffit de continuer l'opération jusqu'à ce qu'une portion du sel ammoniac se soit sublimée, parce qu'alors tout le sélénium est réduit.

La théorie de cette opération est que, parmi les sels potassiques mêlés avec le sel ammoniac, il n'y a que le sélénite qui soit décomposé et converti en sélénite ammonique; lequel, à une haute température, subit également une décomposition, dont le résultat est que l'hydrogène de l'ammoniaque s'oxide aux dépens de l'oxigène de l'acide sélénieux; tandis que le sélénium se réduit, avec dégagement de gaz nitrogène, qui entraîne avec lui une partie de ce métal, à une température sous l'influence de laquelle il n'est point volatil.

On verse de l'eau sur la masse qui reste dans la cor-

nue; les sels sont dissous et le sélénium reste. Ce dernier peut alors être recueilli sur un filtre. On le lave bien, on le fait sécher, et on le distille, à une température voisine de la chaleur rouge, dans une petite cornue de verre.

Le liquide ammoniacal qui passe à la distillation, contient ordinairement un peu de sélénium, Il peut en être de même aussi de la dissolution des sels restés dans la cornue. On évapore l'ammoniaque, on mêle ces liquides, on fait chauffer le mélange jusqu'à ce qu'il bouille, et l'on y verse peu à peu de l'acide sulfureux liquide, qui réduit le sélénium et le précipite en flocons noirs.

Une méthode fort simple pour séparer le sélénium du sulfure de sélénium, consiste à dissoudre celui-ci dans de la potasse caustique, qui laisse les séléniures non dissous, si le sulfure contenait d'autres métaux. On filtre la dissolution, et on la laisse digérer pendant quelque temps dans un vaisseau ouvert. Le potassium et le soufre s'oxident, et le sélénium se précipite peu à peu, sous la forme d'une poudre noire ou d'un brun foncé. Quand la liqueur contient plus de soufre qu'il ne peut s'en combiner avec la potasse, à l'état d'acide hyposulfureux, il ne s'en précipite cependant point avec le sélénium; car tant qu'il reste de ce dernier dans la dissolution, celle-ci ne contient pas le persulfure de potassium. Ce n'est qu'après la précipitation du sélénium, que celui-ci se forme, par l'action de l'air, et c'est seulement lorsque tout le potassium est converti en persulfure, qu'il commence à se déposer du soufre. Si, au contraire, la dissolution contient un excès de potasse, il faut attendre jusqu'à ce que tout le soufre soit acidifié, et alors seulement il commence à se précipiter du sélénium.

Il est vraisemblable qu'on pourrait retirer le sélénium en grand de la galène sélénifère de Fahlun et d'Atwidaberg, en la grillant dans des fours semblables à ceux dont on se sert à Falhun pour préparer le soufre. Mais il faudrait que pendant le grillage l'air eut assez

Digitized by

d'accès, pour que le soufre pût être brûlé en totalité ou en majeure partie.

Le sélénium est, relativement à ses propriétés chimiques, un des corps les plus curieux que l'on connaisse. Les chimistes ont donc le plus grand intérêt à pouvoir s'en procurer.

Quand il a l'aspect métallique, il possède les propriétés suivantes :

Quand il se refroidit, après avoir été distillé, il prend une surface miroitante, de couleur foncée, tirant sur le brun rougeâtre, avec un éclat métallique qui ressemble assez à celui de la sanguine polie. Sa cassure est conchoïde, vitreuse, d'un gris plombé, et douée de l'éclat métallique. Lorsqu'on le laisse refroidir très-lentement, après l'avoir fondu, sa surface devient inégale, grenue, d'un gris plombé, et cesse d'être miroitante. Sa cassure est à grain fin, mate, et la masse ressemble parfaitement à un fragment de cobalt. La fusion, suivie d'un prompt refroidissement, détruit cette apparence, et donne au sélénium les caractères exterieurs que j'ai indiqués d'abord. Ce métal a peu de tendance à prendre une forme cristalline. Quand il se dépose lentement d'une dissolution de sélénhydrate ammonique, il se forme à la surface du liquide une couche métallique mince, dont la partie supérieure est unie et d'un gris plombé clair, tandis que la partie inférieure est d'un gris foncé et micacée. L'une et l'autre, examinées à la loupe, présentent une texture cristalline, qui, dans la première, est irrégulière; mais, sur la face inférieure, on aperçoit assez distinctement des facettes brillantes, carrées et à angles droits, qui ressemblent à des côtés de cubes ou de parallélipipèdes. Le sélénium cristallise aussi, au sein même de la liqueur, sur les parois du vase, à mesure que le sel est décomposé par l'action de l'air, et produit une végétation dendritique de cristaux prismatiques terminés en pointe, dans lesquels on ne peut cependant point distinguer de forme déterminée.

La couleur de ce corps est très-sujette à varier. J'ai

Digitized by Google

déjà dit que sa surface refroidie promptement est foncée et tirant sur le brun, tandis que sa cassure est grise. Précipité à froid d'une dissolution étendue, soit par du zinc, soit par de l'acide sulfureux, il est rouge de cinabre. Si l'on fait bouillir le précipité rouge, il prend une couleur noire, s'agglomère et devient plus pesant. Lorsqu'on mêle une dissolution étendue d'acide sélénieux dans l'eau avec de l'acide sulfureux ou du sulfite ammonique, dans un flacon de verre rempli à moitié, et qu'on expose le mélange à la clarté du jour, la surface du liquide se couvre, par l'action réductrice de l'acide sulfureux, d'une mince pellicule brillante, qui, au bout de quelques jours, acquiert une couleur jaune d'or et un éclat métallique parfait. Cette pellicule, reçue sur du papier ou sur du verre, ressemble à de la dorure pâle, semblable à celle qu'on obtiendrait en appliquant une feuille d'or faux sur le corps.

Quand on réduit le sélénium en poudre, celle-ci devient d'un rouge foncée, mais elle a beaucoup de tendance à s'agglomérer sur quelques points : le frottement du pilon lui donne du poli, et la rend grise comme il arrive quand on pulvérise le bismuth et l'antimoine. Le sélénium en couches minces est transparent, et doué d'une belle couleur rouge de rubis foncée. Il se ramollit à la chaleur, devient demi-fluide à + 100 degrés, et entre en pleine fusion à quelques degrés au-dessus. Il reste longtemps mou en se refroidissant, et peut alors, comme la cire à cacheter, être tiré en longs fils minces et très-flexibles, qui, lorsqu'on les aplatit un peu, en ayant soin de les conserver minces, montrent mieux que toute autre forme la transparence du sélénium. Ces fils sont, à la lumière réfléchie, gris et doués de l'éclat métallique; vus à travers le jour, transparens et d'un rouge de rubis.

Si l'on chauffe du sélénium, presque jusqu'au rouge, dans un appareil distillatoire, il entre en ébullition, et se convertit en un gaz de couleur jaune, moins foncée que celle du soufre gazeux, mais plus que celle du

Digitized by Google

chlore. Ce gaz se condense, dans le col de la cornue, en gouttes noires, qui se réunissent, de même absolument qu'il arrive lorsqu'on distille du mercure.

Quand on chauffe du sélénium à l'air libre, ou dans de larges vaisseaux, dans lesquels son gaz est refroidi et condensé par l'air qui pénètre du dehors, il se dépose sous la forme d'une poudre ayant la couleur rouge du cinabre, et forme une masse analogue aux fleurs de soufre. Avant de se déposer, il ressemble à une fumée rouge, qui ne porte pas d'odeur sensible. L'odeur de rave ne commence à se faire sentir que quand la chaleur est montée assez haut pour produire l'oxidation.

Le sélénium n'est point conducteur du calorique. On peut le tenir entre les doigts, et, à quelques lignes de distance, le faire fondre à la flamme d'une bougie, sans sentir la chaleur. Il n'est point non plus conducteur de l'électricité. En mettant un morceau de ce corps, long d'un pouce, sur une ligne de diamètre, en contact avec le conducteur d'une machine électrique, celui-ci donnait des étincelles longues de neuf lignes toutes les fois qu'on approchait du conducteur un excitateur à boule de laiton. Ce même morceau de sélénium ne déchargea l'électricité d'une bouteille de Leyde qu'avec un long sifflement, et lorsque la charge était forte, une étincelle courait à la surface du sélénium, et opérait la décharge. Mais quand il y avait quelque voie plus courte que la surface du sélénium, l'étincelle la prenait toujours, même lorsque la différence se réduisait à peu de chose. Ainsi donc la décharge électrique paraît ne point être facilitée par le passage de l'étincelle sur la surface du sélénium, comme il arrive avec l'eau, le papier doré et plusieurs autres substances. Je n'ai pas pu, en frottant le sélénium, obtenir des traces d'électricité assez sensibles pour autoriser à le mettre au nombre des corps idioélectriques.

Le sélénium n'est point dur. Il est rayé par le couteau, cassant comme du verre, et facile à pulvériser.

J'ai trouvé sa pesanteur spécifique variant entre 4, 3 et 4, 32. Au reste, il est difficile de la déterminer parce que ce corps est sujet à contenir des bulles dans son intérieur. Un refroidissement lent et une cassure grenue n'influent point sur sa densité.

D'après *Magnus*, le sélénium se dissout, avec une belle couleur verte, dans l'acide sulfurique aqueux concentré, sans que celui-ci se décompose, ni que lui-même s'oxide. L'eau le précipite en rouge de la dissolution. Cette solubilité explique comment il peut s'en trouver dans l'acide sulfurique. Quand on prépare de l'acide hydrochlorique avec de l'acide sulfurique sélénifère, on obtient un acide hydrochlorique liquide tirant un peu sur le jaune, et contenant du sélénium, qui se dépose peu à peu, sous la forme d'une poudre rouge, mais pas en totalité. Fischer assure que l'argent est un réactif très-sensible pour le sélénium dans cette sorte de dissolution, parce que la moindre trace de sélénium noircit sa surface. Le sélénium se dissout aussi dans l'acide nitrique, mais en s'oxidant, comme je le dirai plus loin.

Combinaisons du sélénium avec l'oxigène. Le sélénium a une faible affinité pour l'oxigène. Lorsqu'on le chauffe à l'air, sans qu'il soit en contact avec un corps en combustion, il se volatilise et n'éprouve aucune oxidation; mais quand il vient à être touché par la flamme, il communique aux bords de celle-ci une belle couleur d'un bleu azuré pur, et répand, en se volatilisant, une forte odeur de rave, qui, quand elle est très-concentrée, tient en même temps un peu de celle du chourave pourri. Le principe odorant est l'oxide sélénique gazeux. Le sélénium peut être enflammé dans le gaz oxigène, et donne alors naissance à l'acide sélénieux.

1° *Oxide sélénique.* Quand on chauffe du sélénium dans une fiole pleine d'air atmosphérique, il s'oxide en partie, sans cependant brûler, et l'air contenu dans la fiole acquiert une forte odeur de rave. Si on lave cet air

Digitized by Google

avec un peu d'eau, celle-ci prend l'odeur du gaz, avec la propriété de rougir faiblement le papier de tournesol, et d'être précipitée en jaune par le gaz sulfide hydrique. Ces dernières propriétés dépendent cependant d'une certaine quantité d'acide sélénieux qui s'y trouve contenue, car lorsqu'on agite le gaz dans la bouteille avec de nouvelle eau, celle-ci prend son odeur, mais sans rougir le tournesol, ni pouvoir être précipitée par le sulfide hydrique. Du reste, l'oxide sélénique n'est soluble dans l'eau qu'à un très-faible degré, et ne lui communique point de saveur. Lorsqu'on dissout du sulfure de sélénium dans de l'eau régale, de manière que l'acide nitrique soit décomposé avant la fin de la dissolution, le gaz oxide sélénique se dégage, pendant que l'acide sélénieux est réduit par le souffre : la liqueur devient entièrement trouble et rouge, ce qui est dû à du sélénium réduit, et l'odeur de rave se manifeste. En faisant chauffer un mélange d'acide sélénieux et de sélénium, on obtient aussi une certaine quantité de ce gaz; mais la presque totalité se sublime sans éprouver aucun changement. Je n'ai point essayé de faire passer le mélange à travers un tube rouge, moyen à l'aide duquel la décomposition serait probablement plus complète.

L'oxide sélénique, dirigé, sous forme de gaz, à travers des dissolutions d'alcalis caustiques, leur communique l'odeur de rave; mais il n'est pas absorbé en plus grande proportion par ces corps que par l'eau, et n'altère point les couleurs végétales. Il appartient donc à la classe des sousoxides.

2° *Acide sélénieux*. Quand on fait chauffer du sélénium dans un récipient plein de gaz oxigène, il se volatilise sans prendre feu, et le gaz oxigène acquiert l'odeur de rave, comme il arrive lorsqu'on fait l'expérience dans l'air atmosphérique. Mais si l'on chauffe le sélénium dans une petite boule de verre, par exemple, du diamètre d'un pouce, à travers laquelle on

Digitized by Google

fasse passer lentement un courant de gaz oxigène, alors il s'enflamme, précisément au moment où il entre en ébullition, et brûle avec une flamme peu éclatante, blanche à la base, mais d'un vert bleuâtre sur les bords et à la pointe; dans ce cas il se forme de l'acide sélénieux qui se sublime. Le sélénium brûle alors, sans laisser de résidu. Cependant le gaz excédant qu'on fait passer dans la boule, acquiert aussi l'odeur de rave dans cette occasion.

Si l'on verse de l'acide nitrique sur du sélénium, et qu'on fasse chauffer le mélange, le métal se dissout d'une manière assez vive; mais, à froid, ces deux corps agissent peu l'un sur l'autre. Le sélénium s'agglomère pendant la dissolution. Quand on l'a employé à l'état de poudre et que la liqueur, qu'on fait bouillir, est concentrée, il fond vers la fin de l'opération, et produit ainsi une goutte noir, que le dégagement de gaz maintient à la surface du liquide.

Lorsqu'on laisse refroidir lentement la liqueur acide saturée, elle donne de gros cristaux prismatiques, qui sont striés en long, et qui ressemblent au nitre. Ces cristaux sont l'acide sélénieux aqueux.

Si l'on dissout du sélénium dans de l'eau régale, la dissolution s'opère d'une manière plus rapide, mais on obtient le même acide, et il n'est pas possible de porter, par ce moyen, le sélénium à un plus haut degré d'oxidation. On ne parvient même point à ce dernier but en mêlant l'acide sélénieux avec de l'acide sulfurique et du suroxide manganique; mais il se dégage alors du gaz oxigène, et l'on obtient du sulfate et du sélénite manganeux. Si l'on évapore, dans une cornue, la dissolution acide contenant l'acide sélénieux, l'acide nitrique s'échappe avec le chlore, et l'acide sélénieux reste sous la forme d'une masse saline blanche, qui commence à se sublimer quand on continue à chauffer la cornue. Cette masse n'entre point en fusion, elle ne fait que se contracter un peu dans les points où elle est touchée par la chaleur; après quoi, elle se convertit en gaz. Je n'ai

pas pu déterminer la température à laquelle cette volatilisation s'opère; mais elle est de quelques degrés inférieure à la chaleur nécessaire pour la distillation de l'acide sulfurique; si donc on chauffe à la fois de l'acide sélénieux et de l'acide sulfurique, le premier se sublimera d'abord; mais l'acide sulfurique commencera à se réduire en vapeur, avant que cette sublimation soit achevée. L'acide sélénieux converti en gaz, a une couleur jaune-foncé, un peu plus pâle que celle du gaz sélénium lui-même, et on ne peut pas le distinguer du chlore gazeux, quant à l'apparence.

Le gaz acide sélénieux se condense, dans les parties les moins chaudes de l'appareil, en longues aiguilles quadrilatères, qui, dans une cornue de quelque capacité, peuvent acquérir une longueur de plusieurs pouces. Si l'on tient la partie de l'appareil dans laquelle il se condense, à une chaleur assez forte, il s'y dépose sous forme d'une croûte épaisse, à demi-fondue et demi-transparente. C'est là l'acide sélénieux anhydre.

Immédiatement après qu'on l'a retiré de l'appareil, l'acide sélénieux est doué d'un éclat et d'un aspect sec particuliers. Mais si on le laisse à l'air libre, la surface des cristaux prend un aspect mat, et ils deviennent adhérens les uns aux autres, sans toutefois s'humecter. Cet effet paraît tenir à ce que l'acide passe à l'état aqueux, en absorbant l'humidité de l'air absolument de même qu'il arrive à l'acide borique fondu. Il est même difficile de peser assez vite cet acide pour qu'il n'attire pas, pendant l'opération, une quantité d'eau capable de rendre le résultat inexact. Si on le fait chauffer ensuite, l'eau se volatilise longtemps avant la sublimation de l'acide. Celui-ci a une saveur acide franche, qui laisse un sentiment de chaleur brûlante sur la langue. Réduit à l'état de gaz, il a l'odeur générale et piquante des acides, sans posséder, sous ce rapport, rien de particulier qui le distingue des autres. Il est très-soluble dans l'eau, et se dissout presque en toutes proportions dans l'eau bouillante. Sa dissolution saturée et bouillante cristal-

Digitized by Google

lise en petits grains par un refroidissement rapide. Refroidie moins promptement, elle dépose de l'acide sélénieux aqueux sous forme de prismes striés. Desséchée lentement, elle présente une multitude de figures étoilées, à rayons convergens.

L'acide sélénieux se dissout aussi dans l'alcool et en grande quantité. Quand on distille la dissolution saturée, un peu de sélénium se réduit, et le produit a une odeur éthérée sensible, qui tient le milieu entre celles de l'éther sulfurique et de l'éther nitrique; cependant le produit, que j'ai obtenu dans mes expériences, contenait toujours si peu d'éther, qu'en le saturant avec du chlorure calcique, il ne s'en séparait point. De l'acide sélénieux restait dans la cornue sous forme solide. Si l'on mêle la dissolution d'acide sélénieux dans l'alcool avec de l'acide sulfurique, et qu'on distille le mélange, il passe de l'alcool chargé d'une substance volatile qui exhale une odeur insupportable, et il se réduit une quantité considérable de sélénium. L'odeur répugnante du produit m'a empêché de l'examiner. D'ailleurs il ne se forme pas en égale quantité dans toutes les opérations.

L'acide sélénieux est très-facile à réduire, tant par la voie humide que par la voie sèche. Si l'on mêle une dissolution de cet acide avec de l'acide hydrochlorique, elle n'en éprouve aucune altération, et il ne se forme point de chlore. Quand on met dans la dissolution un morceau de zinc ou de fer poli, ce morceau se couvre sur-le-champ d'une couleur cuivreuse, et du sélénium se précipite peu à peu en flocons rouges, bruns, ou d'un gris noirâtre, suivant que le précipité s'est opéré à une température plus ou moins élevée. Si l'on mêle l'acide sélénieux liquide avec de l'acide sulfurique, et qu'on plonge un morceau de zinc dans la liqueur, la précipitation n'a lieu qu'avec beaucoup de lenteur, et le précipité contient un peu de soufre. Si la liqueur tient de l'arsenic en dissolution; le précipité ne s'opère qu'avec une lenteur extrême. Le sélénium précipité sur du fer, laisse ordinairement une certaine quantité de séléniure

de fer, quand on le soumet à la distillation. D'après Fischer, le sélénium est précipité par l'argent et par tous les métaux qui précipitent l'argent. Mais cet effet n'a lieu qu'avec l'acide sélénieux, et non avec l'acide sélénique.

La meilleure manière de précipiter le sélénium de l'acide sélénieux ou des sélénites, consiste à verser un acide dans la liqueur, et à y ajouter ensuite du sulfite ammonique; l'acide sulfureux qui est mis à nu de cette manière, commence au bout de quelque temps à réduire le sélénium. La liqueur est d'abord claire, puis elle devient jaune, se trouble, prend ensuite une teinte rouge de cinabre, et dépose des flocons rouges au bout de douze heures. Cependant le sélénium ne se précipite point entièrement à froid; pour le précipiter aussi complètement que possible, il faut faire bouillir la liqueur, et prolonger l'ébullition pendant une demi-heure, en ajoutant de temps en temps du sulfite ammonique. Le précipité qui se forme pendant l'ébullition, est d'un gris foncé, presque noir.

Si la liqueur que l'on se propose de précipiter par l'acide sulfureux, contient de l'acide nitrique, on obtient bien un précipité, mais la plus grande partie reste dans la dissolution, jusqu'à ce que l'acide nitrique ait été décomposé par l'acide sulfureux. En pareil cas, ce qu'il y a de mieux à faire, est de verser de l'acide hydrochlorique dans la liqueur, et de l'évaporer avec précaution, afin que l'acide nitrique soit décomposé et volatilisé, et qu'après avoir redissous le sel sec, on puisse le préciter par l'acide sulfureux.

J'ai déjà dit, que quand on sature l'acide sélénieux par la potasse, qu'on mêle le sélénite avec du sel ammoniac, et qu'on fait chauffer le mélange, il se forme du sélénite ammonique, qui est décomposé par la chaleur, et qui laisse du sélénium. Mais on perd toujours dans cette opération un peu de sélénium, qui passe à l'état d'acide, avec le liquide distillé, dans le récipient; et il arrive quelquefois que la couche supérieure du sel restant dans

sout le cuivre et même l'or, opération pendant laquelle il se convertit partiellement en acide sélénieux. Mais il ne dissout point le platine. Chauffé avec de l'acide hydrochlorique, il se décompose; du chlore et de l'acide sélénieux sont produits, et il se forme une sorte d'eau régale, qui dissout tant le platine que l'or. Au contraire, il n'est décomposé, ni par l'acide sulfureux, ni par le sulfide hydrique. Pour en précipiter le sélénium au moyen de l'acide sulfureux, il faut commencer par le faire bouillir avec de l'acide hydrochlorique, jusqu'à ce qu'il ne s'en dégage plus de chlore; après quoi on ajoute l'acide sulfureux.

L'acide sélénique est composé de 62,24 parties de sélénium et 37,76 d'oxigène; c'est-à-dire que 100 parties de sélénium en absorbent 60,66 d'oxigène pour lui donner naissance, ce qui fait un volume du premier et trois du second, à l'état gazeux. Sa capacité de saturation est de 12,59, c'est-à-dire du tiers de la quantité d'oxigène qu'il contient. Cet acide le cède un peu à l'acide sulfurique par rapport aux affinités avec les bases salifiables : de manière que, par exemple, le séléniate barytique peut être décomposé en grande partie, mais non entièrement, par l'acide sulfurique. Ses combinaisons avec les bases ressemblent tellement aux sulfates correspondans, pour la forme cristalline, la couleur et les caractères extérieurs, qu'on ne saurait les en distinguer que par la propriété qu'ont les séléniates, de détoner avec le charbon chauffé au rouge, et de donner naissance à un dégagement de chlore quand on les fait bouillir avec de l'acide hydrochlorique. Lorsque l'acide sélénique et l'acide sulfurique se trouvent mêlés ensemble, on parvient à les séparer, en les saturant avec de la potasse, mêlant le sel desséché avec du sel ammoniac, et faisant chauffer le mélange; de cette manière l'ammoniaque décompose l'acide sélénique, et le réduit en sélénium.

Sélénide hydrique (*gaz hydrogène sélénié.*) Quand on fait fondre du sélénium avec du potassium, et qu'on

verse de l'eau sur la masse, elle se dissout sans nul dégagement de gaz, et donne une liqueur d'un rouge foncé, qui est du séléniure de potassium. Si l'on mêle cette liqueur avec de l'acide hydrochlorique, il se précipite une certaine quantité de sélénium, et la liqueur acquiert une odeur de sulfide hydrique; mais il ne se fait point d'effervescence, si la dissolution n'est pas très-concentrée.

Quand, au lieu de mettre le séléniure de potassium dans de l'eau, on l'arrose avec de l'acide hydrochlorique, dans un appareil distillatoire, la masse se gonfle et prend une couleur rouge; il se sépare beaucoup de sélénium en flocons légers, et du gaz sélénide hydrique se dégage. On obtient aussi ce gaz en dissolvant du séléniure ferreux dans de l'acide hydrochlorique. Si on le reçoit sur de l'eau bouillie, celle-ci s'en sature peu à peu complètement. Elle n'acquiert point de couleur par-là; mais, au bout de quelque temps, il s'y manifeste un léger trouble rougeâtre, paraissant provenir d'une certaine quantité de sélénium que l'air, dont l'eau s'est chargée, a mis à nu en décomposant le gaz sélénide hydrique. L'eau chargée de ce dernier gaz, a une saveur hépatique, rougit le papier de tournesol, teint la peau en brun-rouge, et y produit une tache qu'on ne peut point enlever par le lavage. Exposée à l'air, elle se trouble peu à peu de haut en bas, se colore en rouge, et dépose du sélénium en flocons légers. L'acide nitrique qu'on y verse en petite quantité, ne décompose pas le sélénide hydrique, et dans mes expériences, l'eau conserva encore la propriété de précipiter les sels métalliques douze heures après que j'y eus ajouté cet acide. Le gaz sélénide hydrique ne se dégage pas aussi facilement de l'eau que le sulfide hydrique, et de là vient qu'il lui communique une odeur beaucoup moins forte que ce dernier. Une eau qui en contient la moitié de son volume, n'a qu'une très-faible odeur. Du reste, je n'ai point déterminé jusqu'à quel degré il y est soluble; mais il paraît résulter de ce qui

précède que l'eau en prend davantage qu'elle ne dissout de sulfide hydrique.

Tous les sels métalliques, même ceux de zinc et de fer, quand ils sont neutres, sont précipités par une dissolution de gaz sélénide hydrique. Les précipités sont en général noirs ou d'un brun foncé, et susceptibles d'acquérir l'éclat métallique quand on les frotte avec de la sanguine polie. Il faut pourtant excepter ceux de zinc, de manganèse et de cérium, qui sont couleur de chair.

Le gaz sélénide hydrique est plus facilement décomposé que le sulfide hydrique, par l'action réunie de l'air et de l'eau. Quand on le met en contact avec un corps humide, il est absorbé de suite par l'eau de ce corps, et au bout de quelques instants il donne une couleur rouge de cinabre, lorsque l'hydrogène vient à être oxidé par l'air. Le sélénium qui se dépose dans cette circonstance, pénètre tellement dans les corps poreux, surtout ceux d'origine organique, qu'on ne peut plus l'en séparer par des moyens mécaniques. Un morceau de papier mouillé s'imbibe de cette couleur rouge. Elle pénètre un peu dans un morceau de bois mouillé; et j'ai même remarqué, qu'un morceau d'un tube mince de caoutchouc, dont je m'étais servi dans une expérience ayant pour but d'obtenir du gaz sélénide hydrique, était devenu rouge dans toute sa masse, à la fin de l'opération.

Le gaz sélénide hydrique exerce sur la trachée-artère et les organes respiratoires une action très-violente, qui semble pouvoir devenir aisément dangereuse. Son action sur le nez consiste d'abord à faire sentir une odeur qui ressemble parfaitement à celle du gaz sulfide hydrique: mais à peine a-t-il eu le temps de remplir les narines, que tous les points de leur membrane interne avec lesquels il s'est trouvé en contact, deviennent le siége d'un sentiment pénible de picotement et d'astriction. Ce sentiment ressemble beaucoup à celui que fait éprouver le gaz fluoride silicique, mais il est infiniment plus vif: les yeux

Digitized by Google

deviennent sur-le-champ, rouges. La faculté de sentir les odeurs est entièrement abolie, et dans ma première expérience pour connaître l'odeur du gaz, lorsque j'en eus fait pénétrer dans le nez une bulle qui n'était peut-être pas plus grosse qu'un pois, je perdis tellement le sens de l'odorat pendant plusieurs heures, que je pouvais me tenir sous le nez l'ammoniaque la plus forte sans en rien éprouver. L'odorat ne me revint qu'au bout de cinq ou six heures; mais je conservai pendant quinze jours un rhume de cerveau très-violent et incommode.

Le sélénide hydrique se combine avec les séléniures métalliques qui contiennent les radicaux des alcalis et des terres alcalines. Je donne à ces sels le nom de sélénhydrates, et par analogie avec les dénominations de chaque sel en particulier parmi les sulfosels correspondants, nous disons sélénhydrate potassique, ammonique, etc. La dissolution d'un sélénhydrate dans l'eau est sans couleur; mais elle rougit à l'air, parce que l'hydrogène du sélénide hydrique est détruit, et qu'il se forme un séléniure métallique contenant une proportion double de sélénium, absolument comme il arrive à l'égard des sulfhydrates.

Le sélénide hydrique est composé, sur 100 parties, de 97,56 de sélénium, et 2,44 d'hydrogène.

Sulfure de sélénium. — Le sélénium peut se combiner en toutes proportions avec le soufre. Une petite quantité de ce corps, un pour cent par exemple, le rend plus fusible, plus rouge et transparent. Tant que le mélange reste chaud, il est opaque, noir et peu coulant. En se refroidissant, il forme, comme le soufre, un liquide moins épais; il devient en même temps d'un rouge foncé et transparent, et conserve ces deux qualités après le refroidissement complet. Quand, au contraire, on mêle cent parties de soufre avec une de sélénium, ces deux corps se combinent parfaitement ensemble, et le soufre acquiert une couleur orangée sale. Des quantités peu considérables de soufre qu'on mêle au sulfure de sélénium, ne diminuent pas sa transparence après le refroidisse-

ment, mais lui donnent une teinte plus pâle. Quand on y ajoute beaucoup de soufre, il devient opaque.

La seule méthode que je connaisse, pour obtenir une combinaison définie entre le soufre et le sélénium, consiste à précipiter une dissolution d'acide sélénieux par le sulfide hydrique. On pourrait donner le nom de *sulfide sélénieux* à la combinaison obtenue par cette voie. Pendant l'opération la liqueur se trouble, et prend une belle couleur citrine; mais le sulfure de sélénium se dépose très-lentement. Si l'on ajoute un peu d'acide hydrochlorique, le sulfure se précipite plus facilement, et, en chauffant le mélange, le précipité se rassemble en un corps cohérent, élastique et d'une couleur rouge de feu. Le sulfure de sélénium, préparé par ce moyen, entre très-aisément en fusion. A la chaleur de l'eau bouillante, des morceaux épars de ce composé s'agglomèrent, sans cependant devenir liquides; à quelques degrés au-dessus, il entre en fusion. A une température plus élevée encore, il bout et distille; après le refroidissement, il est alors d'une couleur rouge-jaunâtre, transparent et ressemble à l'orpiment fondu.

Le sulfure de sélénium n'est attaqué que lentement par l'acide nitrique; l'eau régale, au contraire, le décompose facilement. Le soufre non dissous présente çà et là des taches rougeâtres, et retient très-longtemps du sélénium; mais, dès qu'il fond dans la liqueur acide concentrée, et qu'il prend après le refroidissement une couleur jaune, il est exempt de sélénium. Le sulfure de sélénium est dissous par les alcalis caustiques fixes; les sulfhydrates alcalins ne le dissolvent que par suite d'une ébullition prolongée, et en lui faisant subir une décomposition partielle; car il reste du sélénium non dissous. Le sulfide sélénieux a peu d'affinité pour les sulfobases. Les sulfobases alcalines le décomposent, de manière à mettre le sélénium en liberté, et passer avec le soufre à un plus haut degré de sulfuration; il n'y a que les sulfobases dont les radicaux n'ont pas de degré supérieur de sulfuration, qui puissent donner des

Digitized by Google

sulfosélénites, quand on décompose l'oxisélénite par le gaz sulfide hydrique.

Quand on chauffe du sulfure de sélénium à feu nu, et qu'on l'enflamme, il répand d'abord une odeur d'acide sulfureux, à laquelle se mêle ensuite l'odeur de rave, qui devient à la fin prédominante. S'il n'y a qu'une petite quantité d'oxigène, il se dégage de l'acide sulfureux, sentant la rave, et il se sublime du sélénium.

Le sulfure de sélénium est proportionnel, dans sa composition, à l'acide sélénieux; il se compose de 55,14 de sélénium, et 44,86 de soufre; ou 100 parties de sélénium se combinent avec 81,35 de soufre, pour le produire.

On ignore encore si le sélénium peut se combiner avec le soufre en d'autres proportions fixes : il ne paraît pas exister un sulfure correspondant à l'acide sélénique, du moins il est inconnu.

Séléniures de phosphore. Du sélénium, qu'on fait tomber sur du phosphore fondant, s'y dissout, et la dissolution se dépose dans le phosphore sous forme de stries rouges. Le phosphore fondant dissout le séléniure de phosphore en toutes proportions. En saturant le phosphore de sélénium, on obtient une combinaison très-fusible, qui, après le refroidissement, a une couleur foncée, tirant sur le brun, beaucoup d'éclat, une cassure vitreuse et polie. Si le mélange renferme un excès de phosphore, et qu'on le soumette à la distillation, on peut en extraire du persélénium de phosphore, qui passe sous forme de gouttes rouges, non métalliques, demi-transparentes. La masse refroidie est d'un brun-jaunâtre, et d'une cassure cristalline.

Lorsqu'on fait digérer du séléniure de phosphore avec de l'eau, une petite portion de phosphore s'oxide, et l'eau renferme du sélénide hydrique, répand une légère odeur hépatique, se trouble à l'air, et dépose du sélénium. Le séléniure de phosphore, bouilli avec une lessive de potasse caustique, s'y dissout, et la liqueur renferme du phosphate et du séléniure potassiques. Ex-

posée au contact de l'air, la dissolution dépose du sélénium, comme si elle renfermait du séléniure potassique seulement.

Chlorures de sélénium. Quand on met du sélénium dans une boule de verre soufflée sur un tube barométrique, et qu'on y fait passer un courant de chlore gazeux, ce dernier est absorbé par le sélénium, qui s'échauffe, entre en fusion et se convertit en un liquide brun. A mesure que le chlore continue de traverser l'appareil, le liquide se transforme en une masse solide et blanche, qui est du chloride sélénieux, et renferme un volume de sélénium gazeux sur quatre de chlore. Chauffée, cette masse se contracte sans fondre, puis se convertit en un gaz jaune, qui ressemble tout-à-fait au gaz acide sélénieux, et se condense dans les parties moins chaudes de l'appareil, sous forme de petits cristaux déliés. Lorsqu'en prolongeant l'action de la chaleur, le sublimé augmente et s'échauffe, il produit une masse blanche, demi-fondue, qui se fendille par le refroidissement, et se dissout dans l'eau, avec dégagement de chaleur, accompagné quelquefois d'une légère effervescence : j'ai cru m'apercevoir qu'il se dégageait alors un gaz permanent, mais en si faible dose, que je n'ai pas pu me rendre compte de la nature de ces petites bulles. La dissolution dans l'eau est transparente, incolore, sans odeur et fortement acide.

Si l'on ajoute du sélénium au chlorure de sélénium sec, ce dernier devient jaune à l'endroit où il est touché par le premier, et en chauffant, les deux corps se combinent et forment un liquide jaune-foncé, translucide, qui peut être distillé, quoiqu'il soit beaucoup moins volatil que la combinaison solide. Il tombe au fond de l'eau, et y conserve pendant quelque temps sa liquidité, mais finit par être décomposé en acides sélénieux et hydrochlorique, qui se dissolvent dans l'eau, et en sélénium qui reste, en conservant la forme de la masse plongée dans l'eau. Cependant il est difficile de séparer l'acide, du sélénium qui reste; et il m'est toujours arrivé qu'a-

Digitized by Google

près avoir délayé et même lavé ce résidu dans l'eau bouillante, le filtre sur lequel je l'avais séché était devenu friable, par l'action de l'acide hydrochlorique.

Dans un essai tenté pour saturer le chlorure de sélénium avec du sélénium, jusqu'à ce qu'il refusât d'en dissoudre, à l'aide de la chaleur, j'ai trouvé qu'il peut se combiner avec trois fois plus de sélénium, qu'il n'en contient auparavant, et former ainsi un composé renfermant volumes égaux de chaque corps.

Bromure de sélénium. On l'obtient, d'après Serullas, en faisant tomber du sélénium par petites portions sur du brome. La combinaisou se fait avec violence et dégagement de chaleur. Après le refroidissemet, la masse est solide, de couleur orangée, et soluble dans l'eau.

Sélénide carbonique. Je n'ai pas eu l'ocasion d'examiner si le sélénium peut se combiner avec le carbone; cependant quelques phénomènes, qui résultent de l'action de l'acide hydrochlorique étendu sur une combinaison de sélénium avec le cyanure potassique, me portent à croire, qu'il existe réellement une semblable combinaison, qui est sans doute analogue au sulfide carbonique.

Sélénibases et sélénides. Le sélénium se combine comme corps électronégatif avec les métaux qui sont électropositifs relativement à lui; dans la plupart des cas, la combinaison est accompagnée d'un dégagement de lumière, semblable à celui que produit le soufre, quoique moins intense. Si ce phénomène n'est pas constant, cela tient, comme pour le soufre, à ce que plusieurs métaux, et souvent ceux qui devraient dégager le plus de lumière, exigent, pour s'y combiner, une si haute température, que le sélénium distille, avant que le mélange ait acquis la chaleur nécessaire pour que l'union se fasse instantanément. Le fer et le zinc sont dans ce cas.

Les séléniures métalliques ont à peu près les mêmes caractères physiques que les sulfures. La plupart d'entre eux ont l'aspect métallique, sont plus fusibles que leurs

métaux, et lorsqu'on les chauffe fortement à feu nu, le sélénium brûle lentement et donne une faible flamme azurée et une odeur de rave. Il est plus difficile de chasser le sélénium, par le grillage, que le soufre; ce qui dépend uniquement de la moins grande combustibilité du sélénium. Les séléniures métalliques sont dissous par l'acide nitrique, quoique un peu plus lentement que le sélénium seul; quelques-uns, celui de mercure, par exemple, ne sont oxidés que très-lentement par cet acide.

Les combinaisons du sélénium avec les métaux se font évidemment en proportions fixes, et, à cet égard, le sélénium paraît marcher de pair avec le soufre. Ainsi, le cuivre s'unit au sélénium en deux proportions. L'une de ces combinaisons se forme quand on précipite le sulfate cuivrique par le gaz sélénide hydrique; l'autre, quand on soumet ce précipité à la distillation, de manière à chasser la moitié du sélénium. Le composé qui reste, dans ce dernier cas, se rencontre aussi dans la nature, ainsi que je le dirai en parlant du cuivre; on voit, du reste, que tout se passe comme à l'égard du cuivre et du soufre, dans les mêmes circonstances. La meilleure méthode pour obtenir les séléniures dans leurs différens degrés de combinaison, consiste, sans aucun doute, à précipiter les dissolutions des métaux respectifs par le sélénide hydrique. Vient ensuite le moyen de mêler les métaux avec un excès de sélénium, et de séparer l'excédant par la distillation.

Les combinaisons des métaux électropositifs avec le sélénium reçoivent le nom de *séléniures*, ou *sélénibases*; celles des métaux *électronégatifs* sont appelées *sélénides*. Ces derniers s'unissent aux premiers, et forment ainsi une classe particulière de sels, qu'on nomme *sélénisels*.

1° *Séléniures de potassium*. Lorsqu'on fait fondre ensemble du sélénium et du potassium, ils se combinent avec dégagement de lumière, et une petite portion du composé se sublime. Le séléniure de potassium forme un

régule métallique, d'un gris d'acier, qu'on enlève facilement du verre, et qui présente une cassure cristalline. Ce régule se dissout dans l'eau, sans dégagement de gaz et sans résidu; la dissolution est d'un rouge foncé, assez semblable à de la bière de porter limpide. Les acides en dégagent du gaz sélénide hydrique, et précipitent du sélénium.

Si l'on mêle du sélénium avec un excès de potassium, la combinaison se fait avec explosion, et la masse est projetée hors du vase par l'excès de potassium réduit à l'état de gaz. L'eau dissout la combinaison avec dégagement de gaz hydrogène, et la liqueur prend également une couleur rouge, mais tirant davantage sur celle du vin.

Le sélénium partage la propriété qu'a le soufre, de s'unir aux radicaux des bases fortes, et de produire des espèces particulières de foies. Ces composés ressemblent, sous le rapport de l'odeur et de la saveur, tellement à ceux que forme le soufre avec les mêmes corps, que si leur couleur rouge ou brune-foncée n'établissait pas une différence sensible, on pourrait les prendre pour des sulfures, d'après l'odeur et la saveur.

En faisant bouillir du sélénium en poudre avec une lessive concentrée de potasse caustique, il se dissout peu à peu, et on obtient un liquide de couleur brune si foncée, qu'il en est opaque. Il a une saveur entièrement hépatique, et semblable à celle du foie de soufre; les acides en précipitent du sélénium. Pendant la dissolution du sélénium par la potasse, une partie de celle-ci se trouve réduite par le sélénium, qui passe à l'état d'acide sélénieux; mais il ne se forme pas, dans cette circonstance, comme quand on opère sur le soufre, un acide moins oxigéné. Le potassium réduit se constitue à l'état de séléniure; mais on n'a point examiné en combien de proportions la combinaison peut avoir lieu.

Lorsqu'on fait fondre, dans un vase de verre, du sélénium avec de la potasse caustique, ces deux corps se combinent facilement, et le selénium n'est pas chassé

par la chaleur rouge. Le composé est d'un brun foncé à sa surface; mais il est d'une couleur rouge de cinabre du côté qui touchait au verre. Il est formé d'un mélange de sélénite et de séléniure de potassium, dans lequel deux parties de potassium se trouvent réduites, tandis qu'une partie est à l'état de sélénite. Le séléniure de potassium est très-soluble dans l'eau; il n'attire que lentement l'humidité de l'air.

En chauffant un mélange de sélénium et de carbonate potassique, tous les deux à l'état de poudre, dans un appareil propre à recueillir les gaz, on voit qu'il se dégage de l'acide carbonique; en même temps il se forme un mélange de séléniure et de sélénite potassiques, et on obtient une masse noire, boursouflée, poreuse, qui ne fond pas au rouge naissant. Après le refroidissement, cette masse donne une poudre brune. Arrosée avec une petite quantité d'eau, elle se dissout et communique à la liqueur une couleur de bière d'un brun-foncé. Plus d'eau en précipite une partie du sélénium, sous forme de flocons rouges de cinabre; la liqueur retient un degré inférieur de séléniure de potassium, et prend une couleur plus claire. Si l'on a employé un excès de sélénium, l'alcali ne fait plus effervescence avec les acides; si l'alcali prédomine, le sélénium se maintient dans la dissolution, quand on y ajoute de l'eau.

Les combinaisons du sélénium avec le sodium n'ont point été étudiées.

2° *Séléniure d'ammonium.* L'ammoniaque caustique ne dissout pas plus le sélénium que le soufre, qu'on emploie cet alcali à l'état de gaz, ou dissous dans l'eau. Mais lorsqu'on distille un mélange de sel ammoniac et de séléniure de calcium, on obtient dans le récipient une liqueur rouge, ayant une saveur hépatique très-forte. Mêlée avec de l'eau, elle ne se trouble pas, et, abandonnée à l'air libre, elle dégage de l'ammoniaque, et laisse un résidu de sélénium couleur gris-de-plomb foncé. Lorsqu'on expose ce séléniure ammonique à l'air, après l'avoir étendu de beaucoup d'eau, il se trouble

Digitized by Google

au bout de quelque temps, paraît jaune à la lumière directe et d'un rouge pâle à la lumière réfléchie. Il faut beaucoup de temps pour que tout le sélénium s'en dépose.

3° *Séléniures de calcium.* En chauffant presqu'au rouge naissant un mélange de sélénium et de chaux pure, ces deux corps s'unissent, et donnent naissance à une masse affaissée, noire, ou d'un brun foncé, qui, après le refroidissement, n'a ni odeur, ni saveur et ne se dissout point dans l'eau. A l'état de poudre, elle a une couleur brune foncée, et les acides en séparent du sélénium en flocons rouges gonflés; ce qui prouve que le sélénium et la chaux n'y étaient pas simplement mêlés. Cette masse est du persélénure de calcium, contenant en mélange du sélénite calcique. Les acides n'en dégagent point de sélénide hydrique, ce gaz étant décomposé par l'acide sélénieux, qui se trouve en même temps mis en liberté.

En chauffant ce composé jusqu'au rouge, il abandonne du sélénium, et on obtient du sélénure calcique, d'une couleur claire rouge-brune. Ce corps donne par le frottement une poudre couleur de chair, et du reste il est insoluble et insipide, comme le persélénure de calcium. Si l'on mêle une dissolution de chlorure calcique avec une dissolution de sélénure de potassium, il se forme un précipité couleur de chair, qui est le même composé.

J'ai obtenu du sélénure de calcium cristallisé, en faisant décomposer peu à peu par l'air une dissolution de chaux dans l'acide hydrosélénique, qui se trouvait dans un flacon mal bouché. La liqueur se décolora, et il se déposa du sélénure de calcium à sa surface. Sur les parois du vase se déposèrent de petits cristaux bruns foncés opaques, qui, autant que leur petitesse me permit d'en juger, étaient des prismes quadrilatères, tronqués obliquement au sommet. Ils étaient pour la plupart réunis trois à trois, avec une inclinaison de 120° l'un sur l'autre; quelques-uns présentaient des étoiles à quatre ou cinq rayons. La liqueur contenait encore de la chaux en dissolution.

Séléniure aluminique. On l'obtient en faisant fondre le mélange des deux métaux, qui s'unissent avec dégagement de lumière. Le composé est noir, pulvérulent, et prend un éclat métallique foncé par le frottement. A l'air il répand constamment une odeur d'acide hydrosélénique, et lorsqu'on le met dans l'eau, cet acide s'en dégage rapidement sous forme de gaz.

Séléniure glucique. Il prend naissance dans les mêmes circonstances que le séléniure précédent, et en dégageant une lumière très-vive. Il se présente sous forme d'une masse fondue, aigre, à cassure grise et cristalline. L'eau le dissout en petite quantité, sans le décomposer. Mais la dissolution s'altère à l'air, et ne tarde pas à se troubler et à produire un précipité rouge, qui est un mélange de sélénium et de glucine.

Séléniure yttrique. Il se forme avec un faible dégagement de lumière, quand on met l'yttrium en contact avec le sélénium fondant. Il est noir, ne décompose pas l'eau, et ne s'y dissout point; lorsqu'on le traite par des acides étendus, il dégage du sélénide hydrique.

Les sels de *baryte*, de *strontiane*, de *magnésie*, d'*alumine* et des *autres terres* forment avec le séléniure de potassium des précipités insolubles, et couleur de chair, dont les acides séparent du sélénium. Les précipités produits par la baryte et la strontiane retiennent le sélénium à la chaleur rouge, tandis qu'on peut le chasser des autres par la distillation.

Les sélénibases solubles sont décomposées par l'air. Le métal électropositif s'oxide et se convertit en alcali ou en terre, et l'alcali reste pur ou en partie à l'état de carbonate dans la liqueur, tandis que le sélénium se sépare. Si la dissolution a été abandonnée au repos, elle se couvre d'une pellicule de sélénium, grise et brillante, présentant à sa face inférieure un aspect cristallin. Dans ce cas, il ne paraît pas se former un sélénite. Dans des vases élevés et étroits le sélénium se dépose, sous la forme de dendrites, au-dessus de la liqueur, du côté tourné vers le jour.

Digitized by Google

Combinaisons du sélénium avec les corps gras. Le sélénium partage aussi la propriété qu'a le soufre, d'être dissous par la cire fondue et par les huiles grasses; les huiles volatiles ne le dissolvent point. La dissolution du sélénium dans l'huile d'olive est jaune, vue par transparence, rouge pâle et d'un aspect trouble à la lumière réfléchie. A la température ordinaire de l'air, elle a la consistance d'un onguent, et perd, en se figeant, sa couleur rouge, qu'elle reprend, quand on la fait fondre. La combinaison n'a point d'odeur hépatique, et le sélénium s'est dissous, sans décomposer l'huile.

Le *sélénium est-il un métal?* L'existence d'un corps, si près de la limite entre les corps combustibles métalliques et non métalliques est, sans contredit, un phénomène fort remarquable. Doué de plusieurs propriétés, qu'on regardait comme les caractères particuliers des métaux, tel que l'éclat, il est dépourvu de plusieurs autres, par exemple, de la faculté de conduire le calorique et l'électricité. Il est vrai que, comme il n'existe plus de limite bien tranchée entre les propriétés chimiques de ces deux classes de corps, on devrait s'attendre à voir disparaître celle qui sépare leurs caractères physiques. Nous avons vu que, de tous les corps, le sélénium ressemble le plus au soufre, puis au tellure, de sorte qu'il se range, par ses propriétés, précisément entre ces deux cops.

Ce sont-là les propriétés qui doivent déterminer dans quelle classe de corps, il convient de ranger le sélénium et s'il doit être placé parmi les métaux, ou bien parmi les corps combustibles non métalliques, avec le soufre et le phosphore. Peu importe dans quelle classe on le range, puisque la limite n'est plus tranchée, et qu'il participe tellement aux propriétés de l'une et de l'autre, qu'on peut avec autant de raison le faire entrer dans la première que dans la seconde. Les propriétés principales qui caractérisaient autrefois les métaux, étaient l'éclat et la pesanteur spécifique. Cette dernière ne peut plus être considérée comme distinctive, depuis

que nous connaissons des métaux, qui nagent sur l'eau: reste donc l'éclat; et je pense que, si le soufre, le phosphore et le carbone en étaient doués, on les compterait, sans hésiter, au nombre des métaux. Le sélénium possédant l'éclat et généralement l'aspect métallique à un haut degré, je pense qu'il convient de le ranger parmi les métaux électronégatifs, où il établit la transition du soufre et du phosphore à l'arsenic, et commence par conséquent la série.

2° *De l'arsenic.*

L'arsenic se rencontre très-fréquemment dans la nature, quelquefois à l'état métallique, plus souvent combiné avec le soufre ou avec les métaux, ou bien à l'état oxidé, en combinaison avec des terres et des oxides métalliques. Il se volatilise de quelques volcans et se sublime avec d'autres produits volcaniques. L'arsenic est connu très-anciennement. Aristote fait mention de sa combinaison avec le soufre sous le nom de *sandaraque*, et Dioscorides se servait déjà du mot *arsenicum*. Paracelse savait que l'arsenic blanc peut être réduit à l'état de métal, et on possède depuis la fin du dix-septième siècle des préceptes pour opérer cette réduction.

Il est très-facile de se procurer de l'arsenic, en mêlant l'arsenic blanc avec de la poudre de charbon, ou de l'huile, et chauffant le mélange dans une cornue de verre jusqu'au rouge. Le métal réduit se sublime à la partie supérieure et moins chaude du vase, où il forme une croûte, d'un gris d'acier, douée de l'éclat métallique. Mais le meilleur moyen pour l'obtenir consiste, d'après Scheele, à mêler une partie d'arsenic blanc avec trois parties de flux noir, à introduire le mélange dans un creuset de Hesse, sur lequel on renverse un autre creuset, que l'on lutte à sa jointure avec le premier. On place ensuite les deux creusets dans un morceau de tôle, échancrée de manière à ce que le creuset supérieur en soit garanti contre l'action de la chaleur, et puisse être maintenu froid. On chauffe alors le creuset inférieur

Digitized by Google

jusqu'au rouge vif; l'arsenic se réduit, et se sublime dans le creuset supérieur froid, où il forme une croûte métallique cristalline, que l'on peut détacher du creuset par un coup de marteau, de manière à l'obtenir en un seul morceau. On peut encore se procurer sans peine de l'arsenic, en sublimant dans une cornue l'arsenic naturel, qu'on trouve souvent dans les pharmacies sous le nom de cobalt testacé (Scherbenkobalt). La majeure partie de ce corps est de l'arsenic natif, et se sublime; il reste au fond de la cornue des arséniures de fer, de cobalt et de nickel. On casse la cornue, et on enlève le sublimé.

L'arsenic a une couleur gris d'acier et beaucoup d'éclat. Sa pesanteur spécifique à l'état de pureté est de 5,70. Guibourt a trouvé qu'en exposant l'arsenic à la chaleur rouge, dans une cornue de porcelaine qui en est remplie, il possède, après le refroidissement, beaucoup plus de brillant, et que sa densité s'élève à 5,959. Il se volatilise à 180 degrés, sans entrer en fusion. Les vapeurs arsenicales ont une forte odeur alliacée, semblable à celle du phosphore, et facile à reconnaître; en se condensant, elles donnent naissance à des cristaux irréguliers, dont il est difficile de déterminer la forme. On prétend qu'en soumettant l'arsenic à une forte pression, il peut être fondu, et qu'une fois liquéfié, on peut le couler dans des moules; mais cette assertion paraît erronée. Il est très-cassant, et très-facile à réduire en poudre. A l'air, sa surface se ternit, et prend une couleur noire. Mêlé avec du nitre et enflammé, il détone fortement; son mélange avec du chlorate potassique peut être enflammé par un coup de marteau, et il détone alors avec violence. Chauffé dans du gaz oxigène, il prend feu, brûle avec une flamme bleue pâle, et se convertit en acide arsénieux.

Combinaisons de l'arsenic avec l'oxigène. L'arsenic a trois degrés connus d'oxidation : le sousoxide arsenique, l'acide arsénieux, et l'acide arsenique.

1° *Sousoxide arsenique.* On l'obtient par l'oxida-

tion de l'arsenic à l'air libre, pendant laquelle il noircit quelquefois seulement à la surface; tandis que d'autres fois il se transforme totalement en une poudre noire. La tendance de l'arsenic à s'oxider est souvent si grande, qu'il se transforme en peu de temps en poudre. Mais souvent aussi j'en ai eu, qui se conservait pendant plusieurs années dans des vases ouverts, sans changer. On ne connaît point encore la cause de ces différences. On obtient aussi du sousoxide dans la réduction de l'arsenic; car ce qui se sublime en premier lieu est du sousoxide, dont les couches très-minces, vues par transparence, ont une couleur brunâtre. Lorsqu'on chauffe le sousoxide, il se décompose; il se sublime d'abord de l'acide arsénieux, puis de l'arsenic. Traité par un acide, il subit le même changement; l'acide dissout de l'acide arsénieux, et laisse de l'arsenic métallique. La composition du sousoxide arsenique n'est pas encore connue.

2° *Acide arsénieux*. On le connaît généralement sous le nom d'*arsenic blanc*. Il est très-rare dans la nature, mais fort commun dans le commerce, où on l'obtient dans la préparation du safre ou smalt avec les minerais de cobalt arsenifère. L'acide arsénieux se forme pendant le grillage de ces minerais, et se dégage avec la fumée, pour aller se condenser dans de grands réservoirs, dont il tapisse les parois intérieures. Après l'avoir recueilli, on le purifie par la sublimation dans des vases de fer, on le réduit en morceaux pour le verser dans le commerce. Il est d'un blanc de lait, vitreux dans sa cassure, d'une saveur âpre et un peu âcre, avec un arrière-goût douceâtre. A l'état de vapeur, il n'a pas d'odeur déterminée; l'odeur d'ail appartient seulement à l'arsenic métallique, et se développe facilement, en ajoutant des corps combustibles à l'acide. Quand on l'expose dans des vaisseaux hermétiquement fermés, à l'action d'une haute température, qui cependant ne s'élève pas au rouge, il fond et se convertit en un verre transparent, d'une pesanteur spécifique de 3,699, qui ne change pas à l'air sec, mais qui redevient peu à peu

blanc et opaque dans un air humide. Chauffé dans des vases ouverts, jusqu'au rouge naissant, il se ramollit et commence à se volatiliser; en prolongeant l'action de la chaleur, il se sublime sous forme d'une poudre blanche, qui acquiert une texture vitreuse, quand on la ramollit par une chaleur modérée.

Lorsqu'on soumet l'acide arsénieux à une sublimation lente, dans des vases spacieux, il se condense toujours sous forme de cristaux, qui sont des octaëdres réguliers. Alors il ne se fond ni ne se ramollit avant de se sublimer. L'eau ne le dissout qu'avec lenteur et difficilement. On a beaucoup disputé sur le degré de sa solubilité, parce qu'il est impossible d'en saturer l'eau par l'ébullition; c'est-à-dire qu'une dissolution d'acide arsénieux peut être évaporée considérablement, sans qu'elle laisse déposer d'acide. Lorsque celui-ci commence à cristalliser, la dissolution en contient de $\frac{1}{12}$ à $\frac{1}{13}$ de son poids. Buchholz a trouvé qu'une partie d'acide arsénieux en sature 12 $\frac{1}{3}$ d'eau à + 100 degrés, 22 à + 60 degrés, 50 à + 18 degrés, et 66,6 à + 10 degrés. Fischer prétend que, quand même on prend moins d'acide que l'eau n'en peut dissoudre, la portion employée n'est jamais complètement dissoute En versant 80 parties d'eau sur une d'acide arsénieux, on ne peut pas amener la liqueur à prendre plus de $\frac{1}{90}$ de son poids d'acide, à la température ordinaire de l'air; avec 160 parties d'eau, elle prend, d'après lui, $\frac{1}{180}$; avec 240 parties, $\frac{1}{280}$; avec 1000, $\frac{1}{1200}$, etc. Lorsque la dissolution cristallise, l'acide prend la forme d'octaëdres réguliers, qui ne contiennent point d'eau.

L'acide arsénieux du commerce est en morceaux vitreux, dont l'intérieur est encore parfaitement transparent, tandis que l'extérieur est devenu d'un blanc laiteux et opaque. Immédiatement après la sublimation, toute la masse est transparente; mais peu à peu elle blanchit du dehors au dedans. On ne sait pas avec certitude à quoi il faut attribuer ce changement. D'après les expériences de Krüger, la teinte laiteuse provien-

drait de l'eau, qu'il attire peu à peu de l'air; mais son poids en est si peu augmenté, qu'on ne peut pas admettre cette explication. Suivant Guibourt, la différence tient à une autre cause. D'après sa pesée, l'acide arsénieux vitreux a une densité de 3,7385; la pesanteur spécifique de 3,699, citée plus haut, n'appartenant qu'à l'acide devenu blanc. Ce dernier est beaucoup plus soluble dans l'eau que le premier. 100 parties d'eau en dissolvent, à la température de l'air, 0,96 d'acide vitreux et 1,25 d'acide blanc. 100 parties d'eau bouillante en dissolvent 9,68 de celui-là, et 11,47 de celui-ci; et quand la température des liqueurs s'est abaissée jusqu'à +15 degrés, la liqueur chargée d'acide vitreux en retient 1,78; et celle d'acide laiteux, 2,9. La dissolution de l'acide vitreux rougit le papier de tournesol; celle de l'acide blanc paraît plutôt douée d'une réaction alcaline. Si l'on verse de l'ammoniaque caustique sur de l'acide vitreux en poudre, il s'échauffe un peu; mais l'eau enlève ensuite toute l'ammoniaque, si bien que la potasse, mise en contact avec cet acide, n'en dégage pas une trace d'ammoniaque; mais la poudre lavée possède alors toutes les propriétés de l'acide laiteux. Ce phénomène paraît avoir quelque analogie avec les variétés que présente l'acide phosphorique, suivant qu'il a été récemment calciné, ou qu'on l'a conservé pendant quelque temps en dissolution. Il est présumable qu'on découvrira des différences analogues dans l'acide arsenique. Nous verrons que l'acide titanique et l'oxide stannique en offrent de semblables, mais bien plus sensibles encore.

L'acide arsénieux est formé de 100 parties d'arsenic et de 31,907 parties d'oxigène, et renferme par conséquent 24,19 pour cent d'oxigène; ce qui paraît faire 2 volumes d'arsenic gazeux, et 3 volumes de gaz oxigène. Sa capacité de saturation est égale aux deux tiers de la quantité d'oxigène qu'il contient, c'est-à-dire de 16,12. Dans beaucoup de cas, il donne aussi naissance à des sels, dans lesquels sa capacité de saturation

Digitized by Google

est égale au tiers de l'oxigène qu'il renferme, ou à 8,06, et ces sels ne sont point acides; cependant on doit les considérer comme correspondans aux sels acides.

Divers acides dissolvent l'acide arsénieux, sans que les combinaisons jouissent des propriétés qui caractérisent les sels. Et, à cette occasion, je dois dire que la plupart des combinaisons cristallines, qu'on avait décrites n'étaient autre chose, que de l'acide arsénieux, mêlé avec une petite quantité de l'acide du liquide, qui les tenait tous deux en dissolution. Quand on distille de l'acétate potassique sec avec parties égales d'acide arsénieux, on obtient une combinaison d'acide acétique anhydre et d'acide arsénieux, qui a une odeur fétide insupportable, et qui attire l'humidité de l'air avec tant d'avidité, qu'elle s'échauffe et finit par s'enflammer, en brûlant avec une flamme rouge, et répandant des vapeurs d'acide arsénieux.

L'acide arsénieux est souvent employé dans différens arts, surtout en teinture, dans les manufactures de toiles peintes et dans la fabrication du verre, auquel on l'ajoute, pour transformer en oxide ferrique le fer contenu dans les matériaux du verre, qui sont moins colorés par cet oxide que par l'oxide ferreux. Il sert aussi, comme médicament, et on l'emploie à la préparation du vert de Scheele et de l'orpiment. Le commerce de l'acide arsénieux est toujours soumis à une surveillance sévère, et l'achat n'en est permis qu'à ceux, qui ont donné des preuves légales qu'il leur est indispensable dans l'exercice de leur état. A l'exception de ces cas, l'acheteur et le vendeur sont soumis à une responsabilité très-sévère.

3° *Acide arsenique.* Il a été découvert par Scheele. On l'obtient en faisant bouillir huit parties d'acide arsénieux avec deux parties d'acide hydrochlorique concentré de 1,2 pesanteur spécifique, auquel on ajoute peu à peu vingt-quatre parties d'acide nitrique, de 1,25 densité. On distille le mélange, dans des vases de verre, jusqu'à ce qu'il ait acquis la consistance de sirop. On

verse ensuite l'acide dans un creuset de platine, et on l'expose à une chaleur voisine de la chaleur rouge, à laquelle on le maintient pendant long-temps, pour chasser tout l'acide nitrique. L'acide arsenique, préparé par ce moyen, est d'un blanc de lait, et ne contient point d'eau. Il partage la propriété de l'acide phosphorique, de ne se dissoudre qu'en partie lorsqu'on verse de l'eau dessus, et de laisser une poudre blanche, qui finit cependant par être totalement dissoute par l'action prolongée de l'eau, surtout quand on a soin de remuer souvent la liqueur. A la chaleur rouge, une partie de l'acide se décompose, et on obtient une masse fondue, qui est composée d'acide arsenique et d'acide arsénieux, et qui, traitée par l'eau, laisse ce dernier indissous. A une température plus élevée encore, il se transforme totalement en oxigène et en acide arsénieux, qui se volatilisent tous les deux.

L'acide arsenique est réduit par l'évaporation à l'état de masse sirupeuse, qui devient opaque et semblable à un sel, quand on chasse toute l'eau. Quand l'acide anhydre attire peu à peu l'humidité de l'air, il forme, suivant Mitscherlich, à une certaine époque, de gros cristaux, qui sont plus déliquescens que le chlorure calcique. En évaporant une dissolution d'acide arsenique, jusqu'à ce qu'à + 120 degrés, elle commence à donner un dépôt solide, on obtient, d'après Vogel, un liquide un peu épais, de 2,55 pesanteur spécifique, qui contient 0,71 d'acide, mais qu'on peut refroidir jusqu'à — 26 degrés, sans qu'il se forme un dépôt. Il attire l'humidité de l'air, jusqu'à ce que sa densité soit descendue à 1,935.

L'acide arsenique est un acide puissant, qui chasse, à l'aide de la chaleur, tous les acides volatils de leurs combinaisons. Il est formé de 65,28 parties d'arsenic et de 34,72 d'oxigène; ou 100 parties d'arsenic se combinent, pour le produire, avec 53,187 d'oxigène : ce qui fait exactement, comme dans l'acide phosphorique, 2 volumes de radical, contre 5 d'oxigène. Sa ca-

Digitized by Google

pacité de saturation est égale aux $\frac{2}{5}$ de la quantité d'oxigène qu'il renferme, ou de 13,888. L'oxigène de l'acide arsénieux est à celui de l'acide arsenique :: 3 : 5; de même que pour le phosphore.

Mitscherlich a fait voir que l'acide phosphorique et l'acide arsenique ont les mêmes rapports que l'acide sulfurique et l'acide sélénique. Saturés par les mêmes bases, ils donnent des sels qui cristallisent de même, ou sont isomorphes; et c'est précisément la manière dont ces deux acides se comportent, qui conduisit Mitscherlich à la doctrine, si importante pour la théorie chimique, de l'isomorphisme des corps de composition analogue.

Arséniures d'hydrogène. L'arsenic se combine avec l'hydrogène en deux proportions.

1° *Arséniure d'hydrogène solide.* On l'obtient lorsqu'on emploie, pour la décomposition de l'eau par l'électricité, de l'arsenic comme conducteur négatif. L'hydrogène de l'eau, au lieu de se dégager, se combine avec l'arsenic, et le composé se détache du métal en flocons châtains. Ce composé peut être rassemblé et séché, sans subir d'alteration. On peut le chauffer dans le gaz nitrogène jusqu'au rouge brun, sans qu'il soit altéré. Quand on le chauffe dans le gaz oxigène, il s'enflamme, brûle et donne naissance à de l'eau et à de l'acide arsénieux.

2° *Arséniure trihydrique (gaz hydrogène arsénié).* Il a été découvert par Scheele. Pour le préparer, on mêle de l'étain ou du zinc avec de l'arsenic en poudre fine, et on fait dissoudre le mélange dans l'acide hydrochlorique concentré. Thénard prescrit de faire fondre ensemble trois parties d'étain et une d'arsenic, de mêler cet alliage avec de l'arsenic en poudre, d'ajouter au mélange de l'acide hydrochlorique concentré, et de le chauffer dans un appareil convenable. Sérullas indique, comme le moyen le plus facile pour obtenir ce gaz, de mêler deux parties de sulfure antimonique avec deux parties de surtartrate potassique et une partie d'acide arsénieux, et de tenir le mélange pendant deux

heures au rouge cerise, dans un creuset couvert. On obtient un régule métallique, qui possède la propriété de dégager du gaz arséniure trihydrique, quand on verse de l'eau dessus; d'après cela, il ne faut pas y toucher avec les mains mouillées. On le conserve dans des flacons secs. Pour avoir, au moyen de cet alliage, du gaz arséniure trihydrique parfaitement pur, il suffit d'en introduire un peu sous une cloche de verre renversée, et pleine d'eau fraîchement bouillie; le gaz se forme peu à peu et se rassemble dans la cloche. On avait prétendu que l'arsenic pouvait être combiné, dans ce gaz, avec des quantités différentes d'hydrogène; mais cette assertion est erronée, et provient de ce que, ayant ajouté des proportions variables d'arsenic, on avait obtenu des quantités différentes de gaz arséniure trihydrique, mêlé avec du gaz hydrogène pur; ce dernier gaz doit se former toutes les fois que la portion d'arsenic ne suffit pas, pour saturer l'hydrogène mis en liberté.

Le gaz arséniure trihydrique est permanent à la température ordinaire de l'air; mais, exposé à un froid de — 40 degrés, il se condense en un liquide limpide, ressemblant à l'éther, qui reprend la forme gazeuse à peu de degrés au-dessus. Conservé dans des vases secs et bien fermés, ce gaz ne subit aucune altération. Il a une odeur fétide et très-désagréable, qui ne ressemble pas tout-à-fait à celle de l'arsenic. Sa pesanteur spécifique, à l'état de pureté parfaite, est de 2,695, d'après Dumas. Tel qu'on l'obtient par la dissolution de l'étain arsenifère, elle est environ de 0,5. Il tue les animaux, même quand il entre pour moins de $\frac{1}{10}$ dans l'air, qu'ils ont respiré. Ceux qui ont fait des expériences sur ce gaz, et qui en ont respiré les petites quantités, dont il est souvent impossible d'empêcher la sortie des appareils, ont été atteints d'anxiété, de lassitudes, de vertiges, de nausées, de vomissemens et de la constipation la plus opiniâtre, accidens contre lesquels on emploie, comme adoucissans, le thé chaud et l'eau chargée de sulfide hydrique. Le gaz arséniure

Digitized by Google

trihydrique n'a pas les propriétés d'un acide; il ne rougit point le papier de tournesol, et n'altère aucun des réactifs ordinaires tirés du règne végétal. Il ne paraît pas avoir d'affinité pour les alcalis et les terres, et n'est pas absorbé par leurs dissolutions dans l'eau. L'eau, privée d'air, ne s'en charge pas; quand on le conserve sur de l'eau qui contient de l'air, la majeure partie de l'arsenic se dépose peu à peu à l'état métallique, ou sous la forme d'arséniure d'hydrogène brun; de sorte qu'il reste, à la fin, tout le gaz hydrogène libre, qui était mêlé avec le gaz arséniure trihydrique. Mêlé avec du gaz oxigène ou de l'air atmosphérique, il peut être enflammé, soit par l'étincelle électrique, soit par un corps en combustion, et brûle avec détonation. Si l'on ajoute trop peu d'oxigène, l'hydrogène seul brûle, et l'arsenic se précipite à l'état métallique. Lorsqu'on mêle une partie de gaz arséniure trihydrique avec cinq parties de gaz oxigène, ou avec quatre à six parties d'air atmosphérique, et qu'on essaie d'enflammer le mélange, il n'y a point de combustion. D'après Stromeyer, 100 pouces cubes de gaz arséniure trihydrique en exigent 61 $\frac{1}{2}$ de gaz oxigène, pour se convertir entièrement en acide arsénieux et en eau. Thénard prescrit, au contraire, d'employer deux fois plus d'oxigène que de gaz, pour que la combustion soit complète. Les expériences faites par Stromeyer et par Tromsdorff, pour connaître la composition quantitative du gaz arséniure trihydrique, ne sont pas assez exactes pour déterminer sa composition jusqu'aux centièmes. Suivant les données de Stromeyer, qui méritent plus de confiance que celles de Tromsdorff, il est formé de 89,76 parties de métal et 10,24 de gaz hydrogène. Thénard et Gay-Lussac ont trouvé, que ce gaz renferme une quantité d'hydrogène telle que, quand l'arsenic est absorbé par d'autres métaux, le volume de l'hydrogène pur qui reste, est égal à 1,4 de celui du gaz arséniure trihydrique. D'après les recherches de Dumas, ce gaz renferme exactement une fois et demie son volume de gaz hydrogène,

donnée qui permet de calculer sa composition d'après sa densité. Il doit contenir, sur 100 parties, 1,95 d'hydrogène et 98,05 d'arsenic, ce qui répond à un volume d'arsenic gazéifié, et trois volumes de gaz hydrogène condensés en deux volumes. On voit par-là que Stromeyer a examiné un gaz mêlé de beaucoup d'hydrogène.

Lorsqu'on fait chauffer, dans ce gaz, du soufre, de l'étain, du potassium, du sodium, etc., ils se combinent avec l'arsenic, et le gaz hydrogène reste pur. D'après Gay-Lussac, une température peu élevée, par exemple, la simple chaleur d'une lampe à esprit de vin, suffit pour séparer l'arsenic de l'hydrogène, et Stromeyer a trouvé, que le gaz contient toujours plus d'arsenic, quand il s'est développé sans le secours de la chaleur extérieure, que quand on a chauffé le mélange. Quand on fait arriver, sur le mercure, du gaz chlore dans une cloche remplie de gaz arséniure trihydrique, chaque bulle de gaz qui entre dans la cloche, s'enflamme; il se forme de l'acide hydrochlorique, et l'on voit paraître une fumée brune, qui est de l'arséniure d'hydrogène solide.

Ce gaz n'est altéré, ni par l'infusion de noix de galle, ni par le gaz sulfide hydrique, ni par les sulfures alcalins. Mais il est décomposé, d'après les essais de Stromeyer, par l'acide nitrique, l'eau régale, le chlore en dissolution et l'acide sulfurique bouillant : les produits de la décomposition varient, selon la nature des réactifs employés et selon la proportion des principes oxidans, et consistent en eau, en arsenic, en acides arsénieux ou arsenique. Il n'est pas altéré par les acides hydrochlorique, phosphorique, acétique, etc. Il réduit tous les sels et oxides métalliques qui n'ont pas une forte affinité pour l'oxigène, et l'arsenic se sépare, soit à l'état métallique, soit à l'état d'arséniure d'hydrogène brun, ou d'acide arsénieux; dans ces cas, il reste un volume de gaz hydrogène pur, égal à celui du gaz employé. Mais ces résultats sont en contradiction avec ceux de Gay-Lussac et Thénard, et exigent par conséquent un nouvel examen.

Parmi les sels métalliques qui décomposent ce gaz, le chlorure mercurique (sublimé corrosif) se fait remarquer; car on peut, au moyen de ce sel, découvrir le gaz arséniure trihydrique, même quand il n'entre que pour $\frac{1}{10000}$ dans un mélange de gaz. Dès qu'on met ce chlorure en contact avec le gaz, il s'en sépare une pellicule d'acide arsénieux, mêlé avec du chlorure mercureux. Cette pellicule se couvre ensuite d'une couche métallique, qui est composée de mercure et d'arsenic, et qui peu à peu prend une couleur plus foncée. La réaction entre le gaz et la liqueur ayant cessé, il reste du gaz hydrogène pur, et l'arsenic se trouve à l'état d'acide arsénieux dans la dissolution, quand la quantité de sel mercurique a été suffisante; dans le cas contraire, la décomposition du gaz est incomplète, et, en les agitant alors ensemble, on obtient un amalgame d'arsenic. Les mêmes phénomènes de décomposition se produisent lorsqu'on fait passer ce gaz, sous forme de bulles, à travers une dissolution de chlorure; la décomposition est instantanée, quand la liqueur est concentrée. Les sels cuivriques sont réduits, par ce gaz, à l'état de sels cuivreux, et l'arsenic se sépare, soit à l'état métallique, soit combiné avec de l'oxide cuivrique à l'état d'acide arsénieux.

Le gaz arséniure trihydrique n'est pas altéré par l'alcool ou par l'éther. Les huiles grasses en condensent une petite portion, et acquièrent par-là une couleur plus foncée et plus de consistance. Parmi les huiles volatiles, celle de térébenthine exerce particulièrement une forte action sur lui; l'huile devient épaisse et laiteuse, rougit le papier de tournesol, et laisse déposer une multitude de petits cristaux blancs, qui, lorsqu'on les brûle sur des charbons ardens, répandent à la fois l'odeur de l'arsenic et celle de la térébenthine.

Sulfures d'arsenic. L'arsenic peut, comme le sélénium et le phosphore, être fondu en toutes proportions avec le soufre. Ce dernier en devient plus foncé de couleur, et reste long-temps mou, après le refroidisse-

ment; il donne par la trituration une poudre, dont le jaune est plus intense que celui du soufre, et dont la couleur est d'autant plus belle, qu'il contient plus d'arsenic. Quand on distille un pareil mélange, il passe d'abord du soufre, puis le produit de la distillation devient de plus en plus riche en arsenic. Ceci ne prouve pas que le soufre et l'arsenic ne se combinent pas en proportions fixes, mais seulement que toutes les combinaisons définies entre ces deux corps sont dissoutes par le soufre fondu. Nous connaissons cinq combinaisons définies de soufre et d'arsenic.

1° *Soussulfure d'arsenic.* On l'obtient en faisant digérer le sulfide hyparsénieux (réalgar) avec une dissolution de potasse caustique; le sulfide est converti en une poudre noire, tirant un peu sur le brun, qui, après avoir été lavée et séchée, a quelque ressemblance avec le suroxide plombique puce. Chauffé dans un appareil distillatoire, il se décompose; il se sublime d'abord du sulfure d'arsenic, puis de l'arsenic métallique.

2° *Sulfide hyparsénieux.* On l'obtient en mêlant du soufre avec un excès d'arsenic ou d'acide arsénieux et faisant fondre le mélange. Le soufre et l'arsenic étant purs, on obtient une masse fondue, qui est transparente et d'un beau rouge rubis (rubis arsenical) après le refroidissement. On peut la distiller sans qu'elle soit altérée. Ce composé se rencontre sous forme cristalline, dans le règne minéral, et on l'appelle en minéralogie *réalgar.* Il contient 29,97 pour cent de soufre, c'est-à-dire que 100 parties d'arsenic se combinent avec 42,85 de soufre, pour le produire; ce qui fait volumes égaux des deux. Le réalgar sert à la préparation de ce qu'on appelle feu indien blanc, que l'on obtient en mêlant exactement et enflammant 24 parties de nitre, 7 de fleurs de soufre et 2 de réalgar. Le feu produit par ce mélange est tout-à-fait incolore. Une boîte de dix pouces de diamètre qui en était remplie, et à laquelle on mit le feu sur le bord de la mer, donna une lumière que l'on pouvait apercevoir à quarante lieues marines de la

côte. On l'emploie quelquefois au théâtre pour produire des feux d'un éclat extraordinaire.

3° *Sulfide arsénieux* (*orpiment*). On l'obtient en précipitant, par le gaz sulfide hydrique, une dissolution d'acide arsénieux dans l'acide hydrochlorique. Le précipité est d'un beau jaune citrin, et insoluble dans les acides; mais l'acide nitrique et l'eau régale le décomposent. Chauffé en vases clos, il commence par fondre, puis se sublime; chauffé dans des vaisseaux ouverts, il brûle avec une faible flamme bleue pâle, en répandant une fumée blanche et l'odeur d'acide sulfureux. Quand on l'expose, dans un matras, à l'action de la chaleur, il se sublime un peu d'acide arsénieux, formé aux dépens de l'air contenu dans le vase.

Ce sulfide se rencontre dans la nature, cristallisé en masses composées de lames jaunes, brillantes et flexibles; il est quelquefois mêlé avec de petites portions du précédent. Il contient 39,10 pour cent de soufre. Cent parties d'arsenic prennent, pour le produire, une fois et demie autant de soufre que dans le précédent, c'est-à-dire 64,27, d'où il suit qu'il correspond à l'acide arsénieux.

4° *Sulfide arsenique*. On le prépare en précipitant une dissolution, un peu concentrée, d'acide arsenique par le gaz sulfide hydrique; ou en décomposant, par ce gaz, une dissolution concentrée d'arséniate potassique, et précipitant le sulfosel formé par l'acide hydrochlorique. On obtient un précipité si ressemblant au sulfide précédent, qu'on ne saurait l'en distinguer au simple aspect, si ce n'est que sa teinte est un peu plus claire. Il est beaucoup moins fusible que le soufre, et conserve, après la fusion, une couleur plus foncée, rougeâtre. Il se sublime, sans altération, en une masse épaisse, peu coulante, de couleur rouge tirant sur le brun, et n'ayant rien de cristallin, qui est, après le refroidissement, transparente et d'une faible teinte jaune-rougeâtre. Lorsqu'on le fait bouillir avec de l'alcool avant de le fondre, ce dernier lui enlève du soufre, qui cristallise par le refroidissement, et le sulfide prend une couleur plus

foncée. Posé, encore humide, sur du papier de tournesol, sur lequel on fait arriver de la vapeur d'eau bouillante, il le rougit; lorsqu'on le fait bouillir avec de la teinture de tournesol, celle-ci devient rouge, mais reprend presque toujours sa couleur bleue par le refroidissement. Les hydrates alcalins, l'ammoniaque concentrée (celle qui est étendue laisse un résidu de soufre), et les hydrates des terres alcalines, le dissolvent; il dégage avec effervescence le sulfide hydrique des sulfhydrates, et lorsqu'on le fait bouillir avec les carbonates et les bicarbonates, il en chasse l'acide carbonique, avec d'autant plus de facilité que la liqueur est plus concentrée. Il est composé de 48,31 parties d'arsenic et de 51,69 de soufre, ou de 100 parties de métal et de 106,91 de soufre, ce qui revient à deux volumes d'arsenic contre cinq de soufre.

Les trois sulfides d'arsenic forment des sulfosels avec les sulfures électropositifs.

5° *Persulfure d'arsenic.* On obtient un degré encore plus élevé de sulfuration de l'arsenic, en précipitant par l'alcool une dissolution neutre de sulfarséniate potassique ou sodique, filtrant la liqueur spiritueuse, et faisant distiller la moitié ou les deux tiers au plus de l'alcool. La liqueur donne par un refroidissement lent, des groupes de paillettes cristallines, jaunes et brillantes, qui souvent la remplissent en entier, quoique leur quantité en poids soit très-peu considérable. Ces paillettes contiennent toujours de petites portions de sulfure potassique ou sodique. Elles fondent presque aussi facilement que le soufre. Le reste de la liqueur laisse souvent déposer, par suite d'une évaporation lente, un degré inférieur de sulfuration de l'arsenic, dont la couleur est rouge.

Dans le sulfide hyparsénieux, le sulfide arsénieux et le sulfide arsenique, les quantités de soufre sont entre elles comme les nombres 2, 3 et 5. Mais, dans le soussulfure et le persulfure, les proportions de soufre ne sont pas dans un rapport si simple. Le soussulfure se

compose de 96,56 parties d'arsenic et 3,44 de soufre, et le persulfure est formé de 20,61 parties d'arsenic et 79,39 de soufre. Cette proportion est telle, que l'arsenic contient dans le premier $\frac{1}{12}$ du soufre, qui fait partie du sulfide hyparsénieux (réalgar), et, dans le dernier, 9 fois autant; ou que le persulfure renferme 108 fois autant de soufre que le soussulfure.

Phosphure d'arsenic. Quand on fait fondre un mélange de parties égales de phosphore et d'arsenic dans une cornue de verre, ou sous l'eau, les deux corps se combinent aisément; il en résulte un composé noir, brillant et cassant, qui doit être conservé sous l'eau.

Chlorure d'arsenic. Quand on distille un mélange d'arsenic et de chlorure mercureux, on obtient un sublimé brun-foncé, dont les couches minces, vues à travers le jour, paraissent brunes ou rousses; il reste dans la cornue un amalgame d'arsenic. Le sublimé est formé de chlorure mercureux et de chlorure d'arsenic. Il est insoluble dans l'eau. La potasse caustique en extrait de l'acide arsénieux, et il se forme du chlorure potassique et de l'amalgame d'arsenic. D'après cela, il contient une portion de chlore moindre, que celle qui correspondrait à l'oxigène de l'acide arsénieux.

Chloride arsénieux. Lorsqu'on soumet à la distillation un mélange d'une partie d'arsenic et de six parties de chlorure mercurique ou sublimé corrosif, il passe dans le récipient un liquide épais, fumant, incolore, qui est très-volatil, et qui ne se solidifie pas à — 29 degrés. Ce chloride correspond par sa composition à l'acide arsénieux. L'eau le décompose en acide arsénieux, et en acide hydrochlorique. Il dissout à l'aide de la chaleur le soufre et le phosphore, qui se séparent cependant par le refroidissement de la liqueur. Il absorbe jusqu'à dix fois son volume de gaz oxichloride carbonique, qui reprend l'état de gaz, lorsqu'on ajoute de l'eau à la liqueur. Il se combine avec l'huile de térébenthine, l'huile d'olives et avec la colophane.

On ignore s'il existe un chloride proportionnel à l'acide arsenique.

Bromide arsénieux. Quand on met l'arsenic en contact avec le brome, les deux corps s'unissent, d'après les expériences de Serullas, avec dégagement de lumière. On ajoute peu à peu l'arsenic en poudre au brome, et quand une nouvelle dose d'arsenic ne produit plus de déflagration, on distille la masse. Le bromide passe sous forme d'un liquide incolore ou légèrement jaunâtre, et cristallise dans le récipient. Il est solide au-dessous de + 20 degrés, et se liquéfie entre + 20 et + 25 degrés. A + 220 degrés il entre en ébullition. Par le refroidissement de sa vapeur, il cristallise en prismes longs. Il répand très-peu de vapeurs à l'air, dont il attire l'humidité. Une grande quantité d'eau le transforme en acide arsénieux, qui se dépose, et en acide hydrobromique, qui reste en dissolution.

Iodide arsénieux. Pour obtenir ce composé, on fait digérer, d'après Plisson, trois parties d'arsenic en poudre fine, avec dix parties d'iode, et cent parties d'eau, tant qu'il se manifeste une odeur d'iode. La liqueur claire et décantée est soumise à l'évaporation; à un certain degré de concentration, on obtient des cristaux rouges d'iodide arsénieux. Pour l'avoir à l'état anhydre, il faut évaporer jusqu'à siccité, et chauffer la masse saline au point de la fondre. Après le refroidissement elle est d'un rouge briqueté, et à cassure cristalline. On peut la sublimer en majeure partie, sans qu'elle se décompose. L'iodide arsénieux se combine avec une nouvelle quantité d'iode, en une proportion qui n'est pas encore connue. Beaucoup d'eau le dissout sans résidu; mais lorsqu'on le fait digérer avec peu d'eau, il est décomposé. Il se forme alors de l'acide hydriodique, qui est dissous, et des écailles blanches et cristallines, composées d'eau, d'acide et d'iodide arsénieux, en proportions qui, d'après Plisson, sont variables. Cette combinaison devient jaune et perd son

eau, quand on l'expose à une douce chaleur; à une température plus élevée, il se sublime d'abord de l'iodide arsénieux, puis de l'acide arsénieux.

Fluoride arsénieux. On l'obtient par la distillation d'un mélange de spath-fluor, d'acide arsénieux et d'acide sulfurique; il passe un liquide, fumant, incolore, que l'eau transforme en acide hydrofluoarsénieux et en acide arsénieux. Le verre le décompose totalement, il se dégage du gaz fluoride silicique, et il reste de l'acide arsénieux. Sa pesanteur spécifique est de 2,73, d'après Unverdorben qui, le premier, a étudié cette combinaison.

Séléniure d'arsenic. On l'obtient en dissolvant l'arsenic dans le sélénium fondant. La combinaison est noire, très-fusible, et moins volatile que chacun de ses constituans, de sorte que l'excès de l'un ou de l'autre peut en être séparé par la sublimation. Il entre en ébullition à la chaleur rouge, et donne un sublimé, qui paraît être du persélénure d'arsenic; en continuant d'exposer le résidu à une légère chaleur rouge, il reste fondu sans bouillonner, et finit par distiller lui-même, sous forme de gouttes, quand on élève la chaleur jusqu'au rouge blanc. Après le refroidissement, il est noir, tirant sur le brun, a une surface miroitante et une cassure vitreuse et brillante.

Arséniures métalliques. L'arsenic se combine aisément avec les métaux, et rend cassans ceux qui sont malléables, et plus fusibles ceux qui le sont peu.

Arséniures de potassium et de sodium. L'arsenic s'unit aisément au potassium et au sodium. La combinaison s'opère avec dégagement de beaucoup de chaleur. L'arséniure, qui en résulte, est décomposé par l'eau; le potassium ou le sodium passent à l'état d'oxides, il se dégage de l'hydrogène, et l'arsenic se transforme en arséniure d'hydrogène brun, qui se sépare sous forme de flocons.

L'arsenic paraît décomposer les bases salifiables fortes. Quand on fait bouillir de l'arsenic avec une disso-

lution concentrée de potasse, le métal s'acidifie dès que la liqueur a atteint un certain degré de concentration, et il se dégage du gaz hydrogène. En faisant fondre dans une cornue de l'arsenic en poudre fine, avec de l'hydrate potassique, il se dégage d'abord un peu de gaz hydrogène, la masse se boursouffle, devient brune à l'extérieur où la chaleur a exercé plus d'action, et noire dans l'intérieur. Il est cependant probable que cette masse n'est pas une combinaison d'arsenic et de potasse, mais un mélange d'arséniate potassique et d'arséniure d'hydrogène brun. Si on la retire, et qu'on l'humecte avec de l'eau, elle se délite, et dégage pendant quelques instans du gaz arséniure trihydrique; la masse se compose alors d'un mélange de potasse, d'arseniate potassique et d'arsenic. Ces phénomènes ont été observés, pour la première fois, par Gehlen, qui, exposé au dégagement inattendu de ce gaz, devint la victime de cette expérience, et mourut après huit jours de souffrances horribles. Les expériences de Gay-Lussac ont confirmé les résultats que Gehlen avait obtenus. Il pense que, si l'on n'obtient point de gaz arséniure trihydrique pendant l'action de l'arsenic sur l'alcali, cela tient à ce que la température est si élevée, que ce gaz est décomposé. Gay-Lussac a remarqué, qu'en faisant passer des vapeurs d'arsenic sur de la baryte caustique chauffée au rouge, le métal se combine avec la terre; mais la combinaison humectée ne dégage point de gaz arséniure trihydrique.

On n'a pas encore examiné la manière dont l'arsenic se comporte avec les autres bases. Calciné avec un carbonate alcalin, il n'en chasse pas l'acide carbonique.

Arséniure d'aluminium. On obtient ce composé, en chauffant jusqu'au rouge un mélange des deux métaux. Ils se combinent avec dégagement de lumière, et il se forme une masse pulvérulente, d'un gris foncé, qui prend un éclat métallique gris par le frottement. A l'air, elle exhale une faible odeur de gaz arséniure trihydrique; elle dégage lentement le même gaz lorsqu'on la met dans l'eau froide et très-rapidement dans l'eau chaude.

Digitized by Google

Arséniure de glucium. Il se forme avec dégagement de lumière, quand on chauffe les deux métaux. C'est une poudre grise qui, mise en contact avec l'eau, dégage de l'arséniure trihydrique.

En faisant bouillir l'arsenic avec les *huiles grasses*, on obtient une masse foncée, semblable à un emplâtre, qui répand une odeur très-désagréable.

L'arsenic agit comme poison sur les végétaux et les animaux vivans, sans exception. L'acide arsenique et après lui l'acide arsénieux sont les combinaisons les plus vénéneuses de ce métal. Les sels et les sulfures le sont à un bien moindre degré. C'est une connaissance utile à tout le monde, que celle des phénomènes propres à faire naître le soupçon d'un empoisonnement avec ce métal dangereux, et des moyens qu'il convient d'employer comme antidote. Les symptômes occasionnés par une dose dangereuse d'arsenic commencent environ un quart d'heure après que le poison a été pris. Le malade éprouve d'abord des douleurs à l'estomac, accompagnées d'anxiété, puis une chaleur brûlante dans l'estomac et dans les intestins, avec une soif presque inextinguible; plus tard surviennent, l'un après l'autre, des vomissemens, d'affreuses coliques, et quelquefois une diarrhée violente, dans laquelle le rectum perd sa tunique interne et s'ulcère; des sueurs froides, des syncopes, des spasmes cruels dans les bras et dans les jambes, la perte du sentiment, des convulsions, et enfin la mort. Cet état terrible peut se prolonger de cinq à dix heures et souvent au-delà. Le cadavre se gonfle beaucoup, et si l'individu était pléthorique, et que la saison soit chaude, il entre promptement en putréfaction fétide, à laquelle l'arsenic n'a cependant point de part directe. A l'ouverture du corps, on trouve la membrane interne de l'estomac enflammée, çà et là corrodée et détruite; cependant il n'est pas sans exemple que des empoisonnemens d'arsenic aient eu lieu sans des symptômes inflammatoires apparens. Les vaisseaux du cerveau sont gorgés de sang, et il n'est pas rare qu'il y en ait quelques-uns de rompus; de

sorte qu'on y observe les mêmes phénomènes que dans l'apoplexie, quoique à un plus haut degré. Comme la loi exige vie pour vie, il est nécessaire que tous les symptômes qui annoncent l'empoisonnement, soient confirmés par la présence réelle du poison dans le contenu de l'estomac et des intestins, ou dans les matières dont le malade s'est débarrassé par les vomissemens. On cherche donc d'abord s'il n'y a point d'acide arsénieux solide, que l'on découvre souvent sous forme de grains blancs plus ou moins gros. Pour s'assurer si le contenu de l'estomac et des intestins renferme des grains semblables, on met dans l'eau tout ce qui s'y trouvait et on le délaie bien; les grains d'arsenic tombent les premiers au fond et peuvent être recueillis. On examine aussi la membrane interne de l'estomac, particulièrement les points les plus enflammés, afin de savoir s'il n'y reste pas des grains d'acide arsénieux adhérens. Pour s'assurer que ces grains sont réellement de l'acide arsénieux, nul moyen ne conduit à des résultats plus certains et ne s'exécute plus aisément, que leur réduction à l'état métallique. On prend un tube barométrique, on l'effile, à la lampe, en un tube plus étroit, du diamètre d'une forte aiguille à tricoter, et on ferme l'extrémité du tube étroit, à quelques pouces de distance du point d'où il a été tiré. On introduit un grain de la matière

suspecte dans le bout fermé *a*, puis on y verse jusqu'en *b* de la poudre de charbon, qu'on a fait rougir peu de temps avant, à la flamme du chalumeau, pour en chasser toute l'humidité. Il vaut encore mieux laisser tomber un ou deux fragmens de charbon dans le tube, car la poudre de charbon est facilement déplacée par le courant d'air, qui s'établit quand on chauffe le tube. On tient ensuite ce dernier horizontalement dans

Digitized by Google

la flamme d'une lampe à esprit de vin, de manière que le point *a*, où se trouve le grain d'arsenic, reste hors de la flamme. Lorsque le charbon posé en *b* est rouge, on porte le point *a* dans la flamme; l'acide arsénieux se transforme en gaz, et se réduit en traversant le charbon rouge. L'arsenic métallique se condense dans le tube étroit, à l'endroit où celui-ci sort de la flamme, sous forme d'un anneau métallique brillant et foncé de couleur, que l'on peut chasser plus loin et rassembler davantage en le chauffant doucement, ce qui le rend encore plus brillant et plus clair. On coupe le tube, à l'endroit où se trouve le métal, et on le chauffe en tenant le nez à quelque distance au-dessus; l'odeur d'arsenic se fait alors sentir d'une manière très-prononcée. Cet essai peut être fait sur des doses si faibles, que tout grain d'acide arsénieux, assez grand pour être enlevé de sa place et introduit dans le tube, est suffisant pour donner un résultat certain.

Si l'empoisonnement a été causé par de l'acide arsenique ou par de l'acide arsénieux dissous, ou si le poison se trouvait à l'état de poudre très-fine, on chercherait en vain de l'acide solide. On coupe alors les membranes de l'estomac, on les met dans la liqueur, qu'on fait bouillir avec quelques gros de potasse caustique, pour dissoudre tout l'acide arsénieux. On filtre la dissolution, on la chauffe jusqu'à l'ébullition, et pendant qu'elle continue de bouillir, on y ajoute, peu à peu, de l'acide nitrique, jusqu'à ce qu'il ne se dépose plus rien, et jusqu'à ce que la liqueur soit devenue fortement acide, limpide, et d'une couleur jaune-clair. On la filtre alors bouillante, on y ajoute du carbonate potassique, pas tout-à-fait jusqu'à saturation, on la fait bouillir pour chasser l'acide carbonique, et on y verse ensuite de l'eau de chaux filtrée, tant qu'on voit se former un précipité. L'eau de chaux sature d'abord l'excès d'acide, et se précipite ensuite avec l'acide arsénieux, à l'état d'arsenite calcique, avec l'acide phosphorique et avec les matières animales qui

étaient dissoutes dans l'acide nitrique. Si, au lieu de saturer l'acide par l'eau de chaux, on commence par ajouter à la liqueur de l'ammoniaque caustique jusqu'à ce qu'elle devienne alcaline, et qu'on y verse ensuite l'eau de chaux, on n'obtient aucun précipité, parce que les sels ammoniques retiennent l'arsenite calcique en dissolution. Le précipité est recueilli sur un filtre, lavé à l'eau chaude et séché. On le mêle avec de la poudre de charbon et avec la moitié de son poids d'acide borique vitrifié et réduit en poudre fine, on l'introduit dans une petite cornue de verre, ou, mieux encore, dans un tube de verre, fermé par un bout, où on le chauffe jusqu'au rouge vif. L'acide arsénieux, si le précipité en contient, se trouve déplacé par l'acide borique et réduit par le charbon à l'état d'arsenic, qui se sublime dans le tube de verre, à peu de distance du mélange rouge. A cet endroit le tube se couvre d'un enduit métallique, miroitant; ou, si la dose d'arsenic était très-petite, il s'y dépose une poussière grise qui, enlevée avec précaution et frottée sur du papier avec un corps dur, par exemple, avec du fer ou du verre, prend l'éclat métallique. Si l'on allume le papier et qu'on le laisse fumer, on sent l'odeur de l'arsenic volatilisé. Ce procédé a été indiqué, pour la première fois, par Valentin Rose, et on le regarde comme la meilleure méthode pour constater la présence de l'arsenic dans les cas de médecine légale. Dans le procédé de Rose, on obtient presque toujours un précipité par l'eau de chaux, que la liqueur contienne ou non de l'acide arsénieux. Ce précipité est alors, soit du phosphate calcique, soit une combinaison de chaux et de matières animales qui, en se décomposant pendant la réduction, donnent des produits faciles à confondre avec une faible dose d'arsenic. D'après cela, je trouve plus convenable de faire l'essai comme il suit. On fait bouillir le contenu de l'estomac et ses membranes coupées avec de la potasse caustique, ainsi qu'il a été dit plus haut; on sursature la liqueur avec de l'acide hydrochlorique (au

lieu de l'acide nitrique), on la filtre et on y fait passer un courant de gaz sulfide hydrique. Si elle renferme de l'arsenic, elle jaunit au bout de quelque temps, puis il s'en précipite du sulfure d'arsenic à l'état de poudre jaune. Si la quantité d'arsenic est très-faible, la liqueur devient jaune, sans qu'il y ait formation d'un précipité; mais, en l'évaporant, le sulfure d'arsenic se dépose à mesure que l'acide se concentre par l'évaporation (1). On fait passer la dissolution à travers un très-petit filtre, et on lave le sulfure d'arsenic. Si la quantité en est tellement petite qu'on ne puisse le retirer du filtre, on l'enlève au moyen de l'ammoniaque caustique, qu'on évapore ensuite dans un verre de montre; le sulfure qui reste peut être détaché du verre et recueilli. On le transforme en acide arsenique; à cet effet on le jette peu à peu sur du nitre, qui se trouve, à l'état de fusion, dans un tube de verre fermé par un bout. Le sulfure d'arsenic s'oxide avec une faible effervescence et sans déflagration; alors on dissout le sel qui reste dans quelques gouttes ou dans le moins d'eau possible, on ajoute à la liqueur un excès d'eau de chaux, et on la fait bouillir pour rassembler l'arséniate calcique. On expose ce sel à une légère chaleur rouge, on le mêle avec du charbon récemment rougi, et on introduit le mélange dans un tube de verre, fermé par un bout, et effilé près de là, de manière à ce qu'il arrive en *a*. On commence par chauffer

doucement le tube, afin de chasser l'humidité, que le

(1) Si la liqueur devient jaune, sans qu'il se dépose de sulfure d'arsenic pendant l'évaporation, on ne doit pas regarder cette coloration comme une preuve de la présence de l'arsenic. La liqueur prend presque toujours cette teinte, quand elle contient de l'acide nitrique, qui, réduit à l'état d'acide nitreux, teint en jaune les matières animales dissoutes.

mélange pourrait avoir absorbée; puis on expose le fond de *a* à la flamme du chalumeau, jusqu'à ce que le verre commence à fondre. L'arsenic est alors réduit, et se rassemble dans la portion étroite *b*, où il se trouve réparti sur une surface si petite, que les doses les plus faibles peuvent être reconnues. Il suffit de $\frac{1}{10}$ de grain de sulfure d'arsenic pour avoir une réaction décisive.

Quand on ajoute de l'acide borique au mélange précédent, la réduction s'opère à une température moins élevée; mais comme cet acide entre toujours en fusion et se boursouffle, j'ai trouvé préférable de ne pas l'employer.

Pour abréger cet essai, on peut mêler intimement le sulfure d'arsenic avec du carbonate sodique, et chauffer le mélange dans la partie large d'un tube semblable à celui qui sert à la réduction de l'acide arsénieux (p. 446). Il se forme alors un sulfosel. On fait arriver du gaz hydrogène dans le tube, de manière à ce qu'il entre par l'ouverture la plus large, et qu'il sorte par l'extrémité rompue de la portion effilée, et on fait, en même temps, fortement rougir au chalumeau la place du tube où se trouve le sulfarséniate; l'arsenic se réduit et se dépose à l'état métallique dans la partie effilée. Le sulfarséniate se convertit, dans ce cas, en sulfhydrate; il convient d'employer un léger excès d'alcali.

Liébig a trouvé que le sulfure d'arsenic est aussi facile à réduire que l'acide arsénieux, en le faisant tomber dans le tube, décrit page 446, et en introduisant par-dessus de la chaux chargée de charbon, obtenue par une forte calcination, au rouge, du tartrate calcique en vases clos. On commence par faire rougir cette chaux, puis on y fait passer le sulfure d'arsenic sous forme de vapeurs. L'action réunie du sulfure d'arsenic et du charbon sur la chaux, donne naissance à de l'acide carbonique et à du sulfure calcique; l'arsenic, réduit par le calcium, se dépose dans le tube à quelque distance de la place chauffée.

Dans des essais aussi délicats, où des traces même

Digitized by Google

ne peuvent échapper à l'observation, il faut être certain que les réactifs employés ne renferment point d'arsenic : ainsi il peut arriver que l'acide hydrochlorique en contienne, parce que l'acide sulfurique est assez souvent fabriqué avec des pyrites ou du soufre arsenifères ; et, dans ce cas, l'arsenic passe avec l'acide hydrochlorique dans la préparation de ce dernier. C'est pour cela qu'il faut s'assurer d'abord si l'acide sulfurique dont on veut se servir pour dégager le gaz sulfide hydrique et l'acide hydrochlorique, sont exempts d'arsenic; à cet effet, on y fait passer un courant de gaz sulfide hydrique.

Dans un empoisonnement par l'acide arsenique, le gaz sulfide hydrique réagit difficilement et d'une manière incomplète. On sursature alors la liqueur acide avec du sulfhydrate ammonique, on la fait chauffer doucement pendant une heure, puis on la précipite par l'acide hydrochlorique. Le précipité, qui peut fort bien n'être que du soufre, est traité comme je viens de le dire. S'il ne contient point d'arsenic, l'eau de chaux ne produira aucun précipité.

Il existe encore plusieurs autres méthodes pour découvrir la présence de l'acide arsénieux : ainsi le nitrate argentique forme un précipité jaune avec l'acide arsénieux, quand on neutralise la liqueur exactement par l'ammoniaque; avec l'acide arsenique, le précipité est brun. Le sulfate cuivrique produit dans la liqueur neutralisée un précipité d'une couleur verte particulière (vert de Scheele). Mais ces réactions et plusieurs autres donnent des résultats incertains, quand il existe des matières organiques dans la dissolution. L'acide phosphorique précipite le nitrate argentique en jaune comme l'acide arsénieux; et des décoctions d'ognon et de café non brûlé, qu'on mêle avec de la potasse, forment, avec les sels de cuivre, des précipités verts qui ressemblent au vert de Scheele.

La réduction peut seule être regardée comme une épreuve certaine, et rend toutes les autres superflues;

quand elle ne réussit pas, le résultat est toujours douteux, même quand on croit reconnaître l'odeur d'arsenic, lorsqu'on chauffe au chalumeau, sur du charbon, le précipité calcaire obtenu par la méthode de Rose; car un opérateur peu habitué à ces sortes d'essais, peut souvent croire reconnaître, dans l'odeur des matières animales contenues dans le précipité, la présence de l'arsenic, tandis qu'il n'y en a point. Je rappellerai encore, à ce sujet, que nul médecin ou chimiste ne devrait donner une attestation légale à tout essai par lequel il a constaté la présence du poison, quand il n'a pas assisté lui-même à l'extraction de la masse, ou qu'on n'y ait procédé en présence de témoins valables, qui aient apposé leurs signatures et leurs sceaux aux vaisseaux contenant la masse.

Quand on soupçonne qu'un homme, qui tombe subitement malade, est empoisonné, on a recours à trois moyens pour le sauver. On peut lui administrer des vomitifs, qui font évacuer le poison; ou des remèdes neutralisans, qui suspendent l'action du venin, ou en adoucissent l'effet; ou enfin, on peut lui donner des substances enveloppantes, qui garantissent les intestins contre le poison. Aucun de ces moyens ne doit être négligé. On commence par des vomitifs, pour faciliter l'évacuation par le vomissement, que le poison produit ordinairement de lui-même; on donne une grande quantité d'eau tiède, ou de lait contenant un peu d'alcali, pour rendre sa saveur plus nauséabonde. L'ipécacuanha est préférable aux autres vomitifs dans les empoisonnemens par l'arsenic; car il irrite moins l'estomac. Cependant on emploie souvent le sulfate zincique, à cause de la promptitude de son action, qui ne laisse point à l'arsenic le temps d'agir sur la membrane interne de l'estomac. Il faut recueillir les matières que le malade a rendues pour les examiner; car souvent la majeure partie du poison sort par cette voie. On donne ensuite des remèdes neutralisans, qui sont, dans les empoisonnemens par l'arsenic, les alcalis et l'eau chargée de gaz

sulfide hydrique. Les premiers méritent la préférence, parce qu'on les a toujours sous la main; il suffit de verser de l'eau bouillante sur des cendres ordinaires, et de mêler cette lessive avec du lait ou de la soupe de gruau un peu épaisse; on en fait prendre beaucoup au malade, et on lui en administre une portion nouvelle quand il a rendu la première par des vomissemens. Faute de lessive, on peut employer une dissolution de savon dur, qui est cependant moins efficace. L'alcali se combine avec l'acide arsénieux, pour former de l'arsénite potassique, qui est beaucoup moins vénéneux, tandis que le lait ou le gruau revêt les membranes de l'estomac, et les protége contre l'action de ces matières nuisibles. Je ne saurais décider si l'eau chargée de gaz sulfide hydrique, quand on peut s'en procurer, doit être préférée à l'alcali; car je ne sache pas qu'on ait établi une comparaison entre la vénénosité de l'arsénite et celle du sulfure. Si la comparaison était à l'avantage de ce dernier, le mieux serait peut-être d'administrer quinze à vingt grains de foie de soufre, dissous dans une grande quantité d'eau, par exemple, dans une chopine. A côté de tous ces antidotes, il ne faut point négliger les enveloppans, parmi lesquels le lait occupe le premier rang. Quand le plus grand danger a disparu, il reste une susceptibilité des intestins, qui peut occasionner la mort, par suite d'imprudence ou de mauvais traitement. En général, il est beaucoup plus facile de sauver des personnes âgées que des jeunes gens, et on a remarqué que des animaux très-vieux pouvaient supporter, sans être fort incommodés, des doses qui tuaient rapidement de jeunes individus de la même espèce.

3. *Du chrôme.*

Le chrôme a été découvert, en 1797, par Vauquelin, dans un minéral de Sibérie, appelé *plomb rouge*, qu'il a reconnu être du chromate plombique. Plus tard, on a trouvé ce métal dans plusieurs autres minéraux, mais

surtout dans le fer chromé, qui est composé d'oxide ferreux et d'oxide chromique, et que l'on rencontre assez abondamment en Europe et en Amérique.

On l'obtient en réduisant ses oxides, au moyen du charbon, par le procédé ordinaire. Il a beaucoup d'affinité pour l'oxigène, et il n'est pas facile de détruire ses combinaisons avec ce corps. On ne peut pas l'obtenir réuni en culot, parce qu'il est extrêmement réfractaire. Il est d'un blanc gris, doué de quelque éclat, cassant, et, d'après Richter, l'aimant l'attire faiblement. On estime sa pesanteur spécifique de 5,9. Il ne s'oxide pas aisément, et se conserve sans altération à l'air. Les acides l'attaquent à peine; l'eau-forte même n'en dissout que très-peu, par une ébullition prolongée. L'acide hydrofluorique le dissout avec dégagement de gaz hydrogène, surtout en favorisant l'action par la chaleur. Seul il s'altère très-peu au feu, même à la flamme du chalumeau. Si l'on met de l'oxide chromique vert dans un creuset de charbon, et qu'on l'expose au plus violent feu de forge, il s'agglomère, et paraît ensuite recouvert d'un enduit grenu, ayant l'éclat métallique et une couleur grise jaunâtre, qui est du chrome métallique. L'intérieur de la masse est de l'oxide chromique, qui n'a subi aucune altération; quand la chaleur a été assez soutenue et assez intense, l'enveloppe métallique acquiert assez de cohérence pour qu'on puisse la détacher de l'oxide, et séparer ce dernier. Si l'on emploie, pour opérer cette réduction, du surchromate potassique, qu'on a fait détoner avec un peu de sucre avant de l'introduire dans le creuset, on obtient, après l'opération, une masse qui est poreuse à son extérieur, métallique, d'un blanc argentin, et pouvant être comprimée; à l'intérieur, se trouve une masse dure, d'un vert pâle, formée de potasse et d'oxide chromique. La croûte poreuse blanche est du chrome métallique, comme celle qu'on obtient dans l'expérience précédente. Elle conduit l'électricité, et se dissout, avec dégagement de gaz hydrogène, dans l'acide hydrofluo-

Digitized by Google

rique; ce qui n'arrive point à la masse d'oxide, qui se trouve dans son centre.

Combinaisons du chrôme avec l'oxigène. Le chrôme a trois degrés d'oxidation : l'oxide chromique, l'oxide euschromique, et l'acide chromique.

1° *L'oxide chromique* est une poudre verte. On l'obtient en calcinant au rouge l'acide chromique ou le chromate mercureux; le mercure se volatilise avec une partie de l'oxigène de l'acide, tandis que l'oxide reste. Quand on mêle bien le chromate potassique du commerce avec son poids de sel ammoniac, ou du bichromate potassique avec son poids de carbonate potassique et une fois et demie son poids de sel ammoniac, qu'on fait rougir le mélange dans un creuset couvert, et qu'on le lessive, après la calcination, avec de l'eau, il reste de l'oxide chromique. En effet, il se forme du chromate ammonique, qui est décomposé par la chaleur, l'hydrogène de l'ammoniaque s'oxidant aux dépens de l'acide chromique. On peut, par la voie humide, extraire l'*hydrate chromique* du chromate potassique, en versant, dans une dissolution bouillante de ce sel, une dissolution également bouillante de persulfure de potassium, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. Le soufre s'oxide aux dépens de l'acide chromique, et se convertit en acide sulfurique, qui remplace l'acide chromique dans sa combinaison avec la potasse, et met de l'oxide chromique à nu.

Pour les besoins des arts, on peut, d'après Frick, se procurer cet hydrate à meilleur marché encore, en dissolvant dans l'eau la masse fortement alcaline, obtenue par la calcination du fer chromé avec du nitre, filtrant la liqueur et la faisant bouillir avec du soufre. Le persulfure se forme alors par l'ébullition du liquide avec le soufre.

Quand on verse de l'alcali caustique dans la dissolution d'un sel à base d'oxide chromique, on obtient un précipité vert-grisâtre, qui est de l'hydrate chromique, soluble dans un excès d'alcali, mais précipité de nou-

veau quand on fait bouillir la dissolution pendant quelque temps. L'ammoniaque ne le dissout qu'en très-petite quantité; de sorte qu'on préfère ordinairement cet alcali pour opérer la précipitation. L'hydrate chromique prend, après la dessiccation, une couleur plus verte que celle qu'il avait étant encore humide. Chauffé légèrement, il abandonne son eau, et devient d'un vert foncé, presque noir. Tant qu'il conserve son eau, les acides le dissolvent facilement; mais, dès qu'il l'a perdue, il ne s'y dissout que très-lentement. Quand on chauffe jusqu'au rouge, dans un creuset, l'oxide chromique privé de son eau par une douce chaleur, il offre à une certaine température, et pendant quelques instans, le même phénomène d'incandescence que la zircone; après quoi sa température redescend à celle du creuset qui le renferme. Dans ce cas, son poids n'éprouve aucun changement, ou si quelquefois on s'aperçoit qu'il a perdu, cela tient à ce qu'il n'avait pas été bien lavé; du reste, le phénomène est le même à l'air libre et en vases clos. Après le refroidissement, l'oxide a changé de couleur; il est devenu d'un beau vert, et a perdu en même temps sa solubilité dans les acides. Pour la lui rendre, il faut le faire digérer avec de l'acide sulfurique concentré, ou le fondre, soit avec de la potasse caustique, soit avec du nitre. Il se comporte, sous ce rapport, comme la zircone et l'acide titanique. C'est principalement dans cet état que l'oxide chromique a été connu jusqu'à ce jour, parce que c'est ainsi qu'on l'obtient par la méthode qui sert le plus ordinairement à le préparer, et qui consiste à calciner le chromate mercureux jusqu'au rouge. L'oxide chromique est composé de 29,89 parties d'oxigène et 70,11 de métal, ou de 100 parties de ce dernier et de 42,633 du premier.

2° *Oxide suschromique.* Il est d'un rouge foncé ou brun. On l'obtient en chauffant doucement du nitrate chromique sec, ou en mêlant une dissolution d'acide chromique avec de l'acide sulfureux, qui convertit

l'acide en oxide suschromique rouge, et forme du sulfate suschromique. Si l'on ajoute beaucoup d'acide sulfureux, il se forme du sulfate chromique et la liqueur devient verte. En faisant digérer le sulfate d'acide chromique avec l'hydrate chromique, on obtient une liqueur brune, qui renferme également du susoxide. On verse de la potasse caustique dans cette liqueur, et on lave bien le précipité brun qu'on obtient, et qui est de l'hydrate suschromique. Dissous dans les acides, il produit des sels particuliers, qui sont ramenés, par les corps désoxigénans, à l'état de sels chromiques, et qui se distinguent de ces derniers par leur couleur rouge-sale. Du reste, ces sels sont peu connus. L'oxide suschromique est réduit, par la calcination, à l'état d'oxide chromique.

L'existence de cet oxide a été mise en doute par Maus : il a cherché à prouver que le corps brun était une combinaison d'acide et d'oxide chromiques, pouvant avoir lieu en plusieurs proportions. Lorsqu'on dissout dans l'eau un sel neutre d'oxide chromique, et qu'on y ajoute une dissolution également neutre de chromate potassique, il se forme dans le premier moment un précipité jaune-clair, qui est, suivant lui, un chromate chromique. Mais ce précipité change de couleur dans l'espace de quelques secondes, devient brun, et il se forme du bichromate potassique dans la liqueur. En lavant bien ce précipité, ce qui, j'en conviens, est un peu difficile, il devient d'un gris brun. Maus dit, qu'après des lavages suffisamment prolongés, il ne reste que de l'hydrate chromique d'un gris verdâtre; cependant ce n'est pas ce qui est arrivé dans mes essais. Quand on fait digérer de l'acide chromique avec de l'hydrate chromique, jusqu'à ce que l'acide ne dissolve plus d'hydrate, on obtient, d'après Maus, une liqueur rouge, donnant par l'évaporation un résidu qui n'est pas cristallin, et qui se redissout dans l'eau. La liqueur renferme, d'après lui, une combinaison formée, sur 100 parties, de 27,79 d'oxide chromique et 72,21 d'acide

chromique, dans laquelle l'acide renferme quatre fois autant d'oxigène et deux fois autant de chrôme que l'oxide. Mais on pourrait aussi déduire de ce rapport, que la composition de cette combinaison est à celle de l'acide chromique, comme celle de l'acide hyposulfurique est à celle de l'acide sulfurique. Or, Maus conclut qu'il n'en est pas ainsi, parce qu'on peut en précipiter l'oxide chromique au moyen d'un alcali; et qu'en dissolvant de l'oxide ferrique dans l'acide chromique, on obtient une combinaison composée absolument de la même manière, et ayant les mêmes caractères extérieurs, que la précédente. Ce dernier fait semble prouver, que la combinaison soluble rouge ne doit pas être regardée comme un degré particulier d'oxidation. Néanmoins l'oxide suschromique mérite un examen plus étendu; car la distance entre l'oxide chromique et l'acide est trop grande, pour qu'il n'y ait pas de membre intermédiaire entre ces deux corps.

3° *Acide chromique*. Il se produit, quand on fait rougir l'oxide chromique avec du nitre, ou seulement avec de la potasse; mais avec cette dernière il ne se forme pas dans des vaisseaux qui sont fermés de manière à ce que la masse fondue soit à l'abri du contact de l'air. La nature nous offre cet acide tout formé, en combinaison, soit avec l'oxide plombique, soit avec l'oxide cuivrique. En général, on se sert, pour le préparer, du fer chromé, le plus abondant de tous les minerais de chrôme. A cet effet, on mêle une partie de nitre avec deux parties de mine réduite en poudre fine; on introduit le mélange dans un creuset de Hesse ou de fer, et on expose le mélange à une chaleur rouge, forte et soutenue. On lessive la masse calcinée avec de l'eau; la liqueur alcaline, jaune ou rouge, qu'on obtient de cette manière, est saturée avec de l'acide nitrique; puis on y verse du chlorure barytique, ou mieux du nitrate plombique, jusqu'à ce que tout l'acide chromique soit précipité. Le chromate barytique ou plombique est lavé avec soin et calciné. On mêle quatre parties de chromate plombique (ou

Digitized by Google

3 parties $\frac{1}{3}$ de chromate barytique) avec trois parties de spath-fluor pur, exempt de silice, préalablement rougi et réduit en poudre, et cinq parties d'acide sulfurique, que l'on a fait bouillir auparavant, pour le priver de toute l'eau qui peut s'en dégager (1). On introduit le mélange dans un appareil distillatoire en plomb, ou mieux en platine, que l'on chauffe doucement avec une lampe à l'huile. Il se développe un gaz rouge, qui forme à l'air des vapeurs rouges ou jaunes. On conduit ce gaz dans un vase de platine, contenant un peu d'eau distillée, avec laquelle il forme une dissolution de couleur rouge orangée foncée. Ce gaz, composé de fluor et de chrôme, se convertit, dans l'eau, en acide hydrofluorique et en acide chromique. En évaporant la dissolution dans un vase de platine jusqu'à siccité, l'acide hydrofluorique se dégage, et l'acide chromique reste pur. Pour être parfaitement sûr que ce dernier ne retient point d'acide hydrofluorique en mélange, on peut, en évaporant la liqueur, y ajouter un peu de cristal de roche en poudre; cependant j'ai trouvé cette précaution superflue.

Si, au lieu de faire absorber le gaz rouge par de l'eau, on le fait arriver dans un vase de platine, au fond duquel se trouve un peu d'eau, et dont l'ouverture est recouverte d'un papier humide, le gaz se décompose dans l'air chargé d'humidité qui remplit le vase de platine, et laisse déposer autour de l'orifice du tube une végétation laineuse de petits cristaux rouges de cinabre, d'acide chromique, qui finissent par remplir toute la capacité du vase. Cette cristallisation est très-volumineuse, et s'affaisse à la moindre pression. Si le dégagement du gaz se fait avec lenteur, les cristaux deviennent plus gros et plus solides; mais ils ne sont pas réguliers, et forment tou-

(1) Si l'on se sert, dans ce cas, d'acide sulfurique fumant, ou même anhydre, on obtient une plus grande quantité de la combinaison gazeuse, que quand on emploie de l'acide sulfurique ordinaire, dont l'eau en décompose une partie.

jours une végétation d'aiguilles cristallines aplaties et striées. Ces cristaux ne renferment point de fluor combiné.

C'est Unverdorben qui a trouvé le procédé pour préparer l'acide chromique, en décomposant le fluorure chromique au moyen de l'eau. Auparavant l'acide chromique pur, et dégagé de toute combinaison, était inconnu.

Depuis, Maus a indiqué une nouvelle méthode pour l'obtenir; elle est cadrée sur celle qui nous sert à préparer l'acide chlorique. On dissout du bichromate potassique dans l'eau, et on en précipite la potasse, au moyen de l'acide hydrofluosilicique. La liqueur éclaircie est évaporée jusqu'à siccité, dans un vase de platine, à une très-douce chaleur. On dissout ensuite l'acide dans une très-petite quantité d'eau, qui laisse un faible résidu de fluorure silico-potassique. Dans cet état de concentration l'acide chromique ne doit pas être filtré, parce qu'il charbonne le papier, et passe à l'état de combinaison soluble d'acide chromique et d'oxide chromique.

L'acide chromique évaporé jusqu'à siccité est noir, tant qu'il est chaud, et d'un rouge foncé après le refroidissement. Il est sans odeur, et a une saveur qui n'est pas métallique, mais fortement acide, avec un arrière-goût styptique. Il teint la peau en jaune, et la tache, qui résiste à l'eau, ne peut être enlevée que par de l'alcali. A l'air, il se résout en un liquide brun foncé et visqueux. Évaporé jusqu'à un certain point, il donne, par le refroidissement, des cristaux qui paraissent d'un brun foncé au milieu de la liqueur, mais sont d'un rouge clair quand on laisse égoutter celle-ci. Les cristaux qui se forment, quand le fluorure chromique se décompose à l'air, se liquéfient au bout d'une demi-heure ou un peu plus tard. Si on les recueille avant qu'ils ne soient devenus liquides, et qu'on les chauffe rapidement sur une feuille de platine, ils fondent, et se décomposent ensuite, en produisant un phénomène instantané de lumière très-vive; du gaz oxigène se dé-

Digitized by Google

gagé, et il reste de l'oxide chromique. Cette décomposition a de l'analogie avec celle de l'acide chloreux et de l'oxide chloreux, pendant laquelle l'oxigène se dégage avec lumière; mais, dans le cas présent, on voit que la mise en liberté de l'oxigène n'est pas la cause du phénomène et l'accompagne seulement; car l'oxide chromique produit aussi un dégagement de lumière, quand il passe à l'état dans lequel il se dissout difficilement dans les acides. L'acide chromique qui a été dissous dans l'eau, puis desséché, ne produit pas ce phénomène, et sa décomposition a lieu avec moins de rapidité. Au commencement de la décomposition, il se maintient mou, et dégage une fumée rouge, qui ne paraît cependant être que de l'acide, entraîné par le gaz oxigène. Quand on opère dans une cornue de verre, on remarque en même temps qu'il se dégage des traces d'humidité, mais trop faibles pour qu'on puisse les considérer comme provenant d'eau de combinaison. Unverdorben dit, qu'en introduisant des cristaux d'acide chromique dans du gaz ammoniaque, l'acide se décompose avec dégagement de lumière, et laisse de l'oxide chromique vert. Cette inflammation est sans doute une suite de la chaleur que la combinaison avec l'alcali met en liberté, et alors elle est de même nature que celle qui se produit par la chaleur, sans le concours de l'ammoniaque.

L'acide chromique est soluble dans l'alcool; la dissolution est décomposée par l'action de la chaleur et de la lumière. Il se développe de l'éther, et il se précipite de l'hydrate chromique à l'état de poudre grenue, d'un gris-verdâtre. La liqueur filtrée est légèrement jaune, et l'ammoniaque ne la précipite pas; en l'abandonnant dans des vases plats à l'évaporation spontanée, on peut en retirer une grande partie de l'acide, sans qu'il soit altéré.

L'acide chromique contracte, avec l'acide sulfurique, une combinaison qu'on obtient par la décomposition du chromate barytique, au moyen de l'acide sulfurique.

On commence par dissoudre le sel de baryte dans l'acide nitrique, puis on précipite la baryte par l'acide sulfurique. L'acide double n'est pas décomposé par un excès de chromate barytique. La liqueur, débarrassée de la baryte, est évaporée jusqu'à siccité à une douce chaleur, redissoute, et soumise à une deuxième évaporation. Il est nécessaire de répéter ce traitement plusieurs fois, pour débarrasser le double acide de l'acide nitrique adhérent. Cependant, d'après Meisner, il n'est pas possible d'enlever tout l'acide nitrique par ce moyen, et on arrive avec peine à faire cristalliser l'acide double préparé de cette manière. Il prescrit de décomposer le chromate barytique par l'acide sulfurique; on obtient ainsi une dissolution rouge de suschromate barytique, à laquelle on ajoute de l'acide sulfurique par petites portions, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de sulfate barytique, et avec la précaution de ne pas en mettre un excès sensible. On évapore la liqueur jusqu'à consistance de sirop, et on l'abandonne à l'évaporation ultérieure dans un endroit chaud, où l'acide double finit par cristalliser. Pendant long-temps ce composé a été considéré comme de l'acide chromique pur, jusqu'à ce que Gay-Lussac ait fait voir, qu'il est le résultat d'une combinaison entre l'acide sulfurique et l'acide chromique.

Ce double acide a une couleur rouge très-foncée, et une saveur fortement acide, qui devient ensuite âcre et métallique; il ne cristallise qu'avec lenteur en petits octaèdres, couleur de rubis. Quand on le chauffe, il se décompose beaucoup plus facilement que l'acide pur, abandonne une partie de son oxigène, et laisse pour résidu un sulfate à base d'oxide vert (sulfate chromique), ou d'oxide brun (sulfate suschromique). Le gaz sulfide hydrique, l'acide sulfureux, les oxides ferreux, cuivreux et stanneux, et en partie aussi l'oxide mercureux, le réduisent à l'état de sulfate chromique vert. L'hydrogène de l'acide hydrochlorique s'oxide à ses dépens, et donne, quand on le fait digérer avec lui, du gaz chlore; un mélange d'acide chromique et d'acide hydrochlorique a, comme

l'eau régale, la propriété de dissoudre l'or. La seule action de la lumière suffit, pour réduire peu à peu l'acide à l'état d'oxide suschromique.

On n'a pu déterminer la composition de l'acide chromique que par des moyens indirects; on s'est assuré combien d'oxide chromique on obtient d'un chromate, dont la quantité de base est connue; et, d'après la perte de poids, on a calculé la quantité d'oxigène, que l'acide avait abandonnée, pour passer à l'état d'oxide chromique. De cette manière on a trouvé que l'acide est formé de 46,03 d'oxigène et 53,97 de métal, ou de 100 parties de ce dernier et 85,27 du premier : c'est-à-dire qu'il contient deux fois autant d'oxigène que l'oxide chromique. Sa capacité de saturation dans les chromates neutres est égale au tiers de la quantité d'oxigène qu'il renferme, ou à 15,34; et, dans les sous-chromates, elle est égale à la moitié ou aux deux tiers de la quantité d'oxigène qu'il contient.

L'acide chromique forme, avec toutes les bases salifiables, des sels particuliers qui sont, pour la plupart, de couleur jaune ou rouge, et c'est à cause de cela qu'il a reçu son nom, tiré du grec χρωμα, couleur.

Sulfures de chrôme. On prépare le *sulfure chromique*, en faisant passer des vapeurs de gaz sulfide carbonique sur de l'oxide chromique, chauffé au rouge blanc dans un tube de porcelaine. On peut aussi l'obtenir,

1° En chauffant ensemble du soufre et du chlorure chromique; mais, dans ce cas, la décomposition n'est pas complète.

2° En mêlant avec soin de l'hydrate chromique et du soufre, et chauffant le mélange dans le vide. (Le soufre ne décompose pas l'oxide chromique calciné.)

3° En faisant fondre, à une température très-élevée, l'oxide chromique avec le persulfure de potassium. On dissout ensuite le sulfure de potassium dans l'eau.

Le sulfure chromique est d'un gris foncé, sans appa-

rence métallique; lorsqu'on le pulvérise dans un mortier, il se réduit en une poudre noire, que l'on parvient à agglomérer en la comprimant avec force pendant la trituration, et qui peut acquérir de cette manière un éclat métallique gris de fer. Le sulfure que l'on obtient à l'aide du chlorure a une texture moins compacte, et prend plus facilement l'aspect métallique par le frottement. Préparé avec le persulfure de potassium, il ressemble assez à la plombagine qui a été frottée, et paraît cristallin. Il est facile de griller le sulfure chromique, en le chauffant à l'air libre. Il est dissous par l'acide nitrique, et plus facilement encore par l'eau régale; mais si, lors de sa préparation, la décomposition a été incomplète, de sorte que la masse renferme encore de l'oxide chromique, ce dernier reste sans se dissoudre. La potasse et le sulfure de potassium ne le dissolvent pas. Il est impossible d'obtenir du sulfure chromique par la voie humide; car quand on verse du sulfure de potassium dans une dissolution d'oxide chromique, il se précipite de l'hydrate chromique avec dégagement de gaz sulfide hydrique.

Le soufre du sulfure chromique est en proportion nécessaire, pour former du sulfate chromique neutre, c'est-à-dire qu'il y en a 46,17 pour cent de sulfure chromique.

Ce sulfure est une sulfobase, et donne naissance à des sulfosels particuliers.

Le chrôme forme avec le soufre des sulfides, qui correspondent par leur composition à ses degrés supérieurs d'oxidation; mais ils sont peu stables. Quand on fait passer pendant long-temps du gaz sulfide hydrique à travers une dissolution de chromate potassique, la liqueur se colore en brun foncé, et finit par devenir opaque. Elle renferme alors du sulfochromate potassique. Les acides en précipitent du sulfure de chrôme brun, qui se décompose très-rapidement dans la liqueur. Quand on étend celle-ci d'une grande quantité d'eau, et qu'on la chauffe à vase ouvert, le potassium, le chrôme et le soufre s'oxident très-rapidement, et la

Digitized by Google

couleur brune de la liqueur repasse au jaune. Si la liqueur n'a pas été étendue, il se forme pendant la digestion, un précipité vert.

Quand on mêle une dissolution d'acide chromique avec une dissolution très-étendue de sulfhydrate ammonique, la liqueur prend une couleur brune, due à la formation d'un sulfochromate; mais simultanément il se produit un précipité abondant, gris-verdâtre, qui a l'aspect d'un mélange de soufre et d'hydrate chromique, et qui, pendant qu'il est lavé et séché, se convertit effectivement en un pareil mélange. Mais immédiatement après la formation, il ne paraît pas être composé de même; car il forme avec la potasse caustique une dissolution de belle couleur vert de pré, tandis qu'il reste de l'hydrate chromique, que l'alcali n'attaque pas. Si l'on mêle la liqueur alcaline verte avec un acide, il se dégage du gaz sulfide hydrique, du soufre se précipite, et il reste dans la dissolution un sel chromique vert. Ce sulfure vert est insoluble dans l'ammoniaque, ainsi que dans le sulfhydrate ammonique. Il est probable que, pendant sa formation, une partie du soufre du sulfhydrate s'oxide aux dépens de l'acide chromique.

Phosphure de chrôme. Le chrôme se combine aussi avec le phosphore. La meilleure manière, pour obtenir cette combinaison, consiste à tasser du phosphate chromique dans un creuset brasqué, et à le chauffer au feu de forge. On obtient alors du phosphure de chrôme sous forme d'une masse affaissée, d'un gris clair, ayant peu de cohérence et d'éclat. Il est conducteur de l'électricité, et se trouve parfaitement réduit dans toute son épaisseur. Il est très-peu altéré par l'action du feu nu. Chauffé au chalumeau, il s'oxide très-difficilement à la flamme extérieure, et les flux s'en emparent avec une lenteur extrême. Il est insoluble dans les acides; l'eau régale, dans laquelle on l'a fait bouillir pendant des heures, en est à peine colorée, et l'acide hydrofluorique n'exerce aucune action sur lui. L'hydrate potassique ne l'attaque pas par la voie humide, et ne le décompose,

par la fusion, qu'au rouge cerise, avec dégagement d'un gaz, qui s'enflamme et brûle avec une flamme jaune, sans odeur de phosphore. La masse ne prend la couleur de l'acide chromique, qui s'est formé, que quand le dégagement de gaz a cessé depuis long-temps, ou en y ajoutant du nitre.

Le chrôme se combine en plusieurs proportions avec les corps halogènes. Celles de ces combinaisons qui correspondent aux deux oxides, ressemblent à des sels; celles, au contraire, qui sont proportionnelles à l'acide, ont, comme les combinaisons du phosphore avec le chlore, les caractères des acides doubles. Nous avons vu que le chrôme forme avec le fluor un composé gazeux, acide. Par un traitement semblable, il produit avec le chlore un gaz tout-à-fait analogue au précédent, qui est absorbé par l'eau, en donnant naissance à de l'acide hydrochlorique et de l'acide chromique. Quoiqu'on ne soit pas entièrement fondé à compter ces combinaisons parmi les sels, je les décrirai cependant en parlant des sels haloïdes, pour ne pas mettre une trop grande distance entre des corps, dont la composition est analogue.

Les combinaisons du chrôme avec le carbone, le bore et le silicium ne sont pas connues.

Pour savoir si ce métal fait partie d'un minéral, il faut calciner ce dernier avec un alcali, et traiter la masse alcaline par l'eau, qui dissout le chromate potassique formé et prend une couleur jaune bien sensible, même quand la quantité d'acide chromique est très-petite. On sature ensuite l'alcali libre avec de l'acide nitrique, et on mêle le sel neutre avec du nitrate mercureux, que l'acide chromique précipite en rouge. En calcinant le précipité de chromate mercureux, il reste de l'oxide chromique vert. Si la quantité de chrôme est petite, on est plus sûr de découvrir sa présence, en suivant le procédé de Vauquelin. A cet effet, on sature la liqueur alcaline jaune par l'acide nitrique, on l'évapore à siccité; et, après avoir redissous la masse, on verse un excès d'acide nitrique dans la dissolution filtrée; puis on

la met digérer, dans un flacon bouché, avec un peu de sulfhydrate ammonique. De cette manière, l'acide chromique est réduit à l'état d'oxide chromique. Après avoir chassé par l'ébullition le gaz sulfide hydrique, qui a été mis en liberté, on verse de la potasse caustique dans la liqueur bouillante; l'oxide chromique vert se précipite. Au chalumeau il est facile de découvrir le chrôme, même lorsqu'il ne se trouve qu'en très-faible dose dans l'échantillon qu'on examine. A cet effet, on fait fondre ce dernier avec du borax, ou mieux encore avec du phosphate ammonico-sodique; on obtient ainsi une perle d'un beau vert d'émeraude (1), qui conserve sa couleur tant au feu de réduction qu'au feu d'oxidation; l'oxide de chrôme se distingue par-là du cuivre, qui ne produit une couleur verte qu'au feu d'oxidation, et de l'urane, qui n'en donne qu'au feu de réduction.

On n'a pas encore fait usage du chrôme en médecine. Suivant C. G. Gmelin, il exerce, surtout à l'état d'acide, une action vénéneuse sur les animaux. On emploie l'oxide chromique, dans plusieurs manufactures, comme couleur verte pour peindre sur émail et sur porcelaine. Il peut supporter tous les degrés de chaleur sans être altéré, tandis qu'il arrive souvent le contraire avec l'oxide de cuivre. Un émail vert d'oxide chromique, appliqué sur des feuilles d'argent ou de cuivre, donne un enduit qui simule l'or. La combinaison de l'acide chromique avec l'oxide plombique offre à la peinture une belle couleur jaune, inaltérable, qu'on prépare en grand, particulièrement pour peindre les voitures. Elle sert aussi très-fréquemment en teinture, où on la fixe sur les étoffes par double décomposition, au moyen de l'acétate ou du nitrate plombique et du chromate potassique.

4. *Du molybdène.*

Ce métal a été découvert, en 1778, par Scheele, dans

(1) L'oxide chromique est le principe colorant de l'émeraude.

Digitized by Google

un minéral qui ressemble à la plombagine, avec laquelle on l'avait confondu jusqu'alors; il lui donna le nom grec de la plombagine, *molybdœna*. Le minéral dans lequel il l'avait trouvé, se compose de soufre et de molybdène; en outre, on a rencontré ce métal à l'état de molybdate plombique. Cependant la réduction de l'acide molybdique à l'état métallique, n'appartient pas à Scheele, mais à un autre chimiste suédois, nommé Hjelm, qui fit beaucoup d'expériences à ce sujet. Après Hjelm, le molybdène a été examiné par Buchholz, dont les travaux sur ce métal ont enrichi la science, de la découverte des oxides brun et bleu, et de différentes observations éparses qui prouvaient, qu'il restait encore plusieurs points à éclaircir, que j'approfondirai, j'espère, d'une manière satisfaisante, dans ce qui va suivre, en rapportant les résultats de quelques expériences que j'ai faites.

Le molybdène a peu d'affinité pour l'oxigène, et il est facile à réduire. Ses oxides, introduits dans un creuset brasqué et exposés à une forte chaleur rouge, se réduisent parfaitement, et dans toute l'épaisseur de leur masse; mais le métal obtenu est très-réfractaire. En mettant dans un creuset brasqué, du surmolybdate potassique fondu, et le chauffant dans un fourneau à vent, on obtient un régule poreux qui, dans les points où il était en contact avec le charbon, ainsi qu'à la face interne de toutes ses excavations, est métallique et d'un blanc mat, semblable à de l'argent allié dont la surface a été blanchie. A l'intérieur, il est gris. Hjelm et Buchholz sont parvenus à obtenir du molybdène à moitié fondu, et Buchholz s'en est même procuré des culots arrondis du poids d'un gros. Dans cet état, le molybdène est blanc, semblable à de l'argent mat, et susceptible d'être poli. Buchholz a trouvé sa pesanteur spécifique de 8,615 à 8,636. Le métal fondu est serré dans sa cassure, s'aplatit un peu sous le marteau avant de se fendre, et se conserve sans altération à l'air.

Pour s'en servir en chimie, son état d'agrégation est

indifférent, et alors la meilleure manière de le préparer, consiste à réduire l'acide ou l'oxide par le gaz hydrogène; on peut, par ce moyen, en obtenir plusieurs onces à la fois. On introduit de l'oxide ou de l'acide molybdique dans un tube de porcelaine, et on y fait passer un courant de gaz hydrogène, séché sur du chlorure calcique, pendant que le tube est porté au rouge blanc. Quand il ne se forme plus d'eau, on arrête l'opération, et on laisse refroidir le métal au milieu du courant continuel de gaz hydrogène. Le molybdène se présente alors sous forme d'une poudre métallique d'un gris cendré, susceptible de poli, qui conduit l'électricité, et n'est pas altérée par l'air. Le molybdène se réduit aussi au chalumeau, sur du charbon, à l'aide du carbonate sodique.

En chauffant ce métal dans un vaisseau ouvert jusqu'au rouge naissant, il passe à l'état d'oxide brun, et quand on maintient la chaleur pendant long-temps au rouge brun, il finit, d'après Buchholz, par devenir bleu. A une température plus élevée encore, il se convertit en acide, brûle sans flamme, fume et dépose, à la surface, de l'acide molybdique cristallisé. Le molybdène n'est dissous, ni par l'acide sulfurique étendu, ni par l'acide hydrochlorique ni par l'acide hydrofluorique; mais il se dissout dans l'acide sulfurique concentré, avec dégagement d'acide sulfureux et formation d'une masse brune. Il est oxidé par l'acide nitrique, qui le dissout et forme avec lui du nitrate molybdique quand le métal est en excès; si, au contraire, l'acide prédomine, il se produit de l'acide molybdique, qui se dépose. L'eau régale le dissout avec facilité; l'hydrate potassique ne le dissout pas par la voie humide, et même par la fusion il ne l'oxide que très-difficilement et lentement, avec dégagement de gaz hydrogène. Par le nitre, il est oxidé avec violence.

Combinaisons de l'oxigène avec le molybdène. Le molybdène a trois degrés d'oxidation : deux oxides, qui sont des bases salifiables, et un acide.

1° *Oxide molybdeux.* On l'obtient en dissolvant un molybdate dans une petite quantité d'eau, versant de l'acide hydrochlorique dans la liqueur jusqu'à ce que l'acide molybdique, qui se précipite d'abord, soit redissous, et la mettant en digestion avec du zinc distillé. Ce dernier s'oxide aux dépens de l'acide molybdique, et la liqueur devient d'abord bleue, puis d'un rouge brun, enfin noire; après quoi elle contient, outre le chlorure zincique, un chlorure de molybdène, d'où la potasse précipite une masse noire floconneuse qui est l'*hydrate molybdeux.* Quand l'action du zinc est prolongée pendant long-temps, il finit par précipiter de l'hydrate molybdeux, et la dissolution ne retient alors que du chlorure zincique. Pour séparer l'oxide molybdeux de l'oxide zincique, on verse dans la liqueur la quantité d'ammoniaque à peu près suffisante pour précipiter le premier et laisser le second, puis on la filtre. On lave l'oxide molybdeux plusieurs fois, d'abord avec de l'eau chargée d'ammoniaque pour enlever l'oxide zincique adhérent, puis avec de l'eau froide; on le comprime, et on le sèche dans le vide, sur de l'acide sulfurique. L'hydrate molybdeux qui vient d'être recueilli sur un filtre, est noir; mais, pendant le lavage, il devient plus clair et brunâtre, ce qui tient à un commencement d'oxidation plus élevée. En le conservant sous l'eau, dans un vase non bouché, la couche supérieure devient d'un rouge brun au bout de quelques jours.

L'oxide zincique adhère avec opiniâtreté à l'oxide molybdeux. Mais on peut obtenir ce dernier entièrement privé de zinc, en mêlant un sel molybdique avec une plus grande quantité d'acide hydrochlorique qu'il n'en faut pour saturer la base, l'agitant avec un amalgame de potassium, peu riche en potassium, de sorte qu'il ne se décompose pas trop promptement, et précipitant ensuite la dissolution noire par l'ammoniaque caustique.

On peut, au moyen de l'acide hydrochlorique et du zinc, ramener l'acide molybdique fondu ou cristallisé, à l'état d'oxide molybdeux, sans qu'il soit dissous

par l'acide hydrochlorique; mais, à cet effet, il faut que la réaction soit prolongée. L'oxide molybdeux conserve alors la forme écailleuse de l'acide, devient noir, et paraît au soleil d'un jaune de laiton foncé. Recueilli sur un filtre et lavé, il devient de suite rouge-brun, ou pourpre foncé, et quand on le sèche il prend une couleur bleue. La rapidité de cette oxidation est remarquable, parce que l'hydrate molybdeux, précipité par l'ammoniaque, ne s'oxide que très-lentement; elle tient sans doute à ce que l'oxide molybdeux réduit ne contient point d'eau, ou à ce qu'il conserve la forme de l'acide; de sorte que tous les pores restés ouverts par le dégagement d'oxigène, favorisent la combinaison. Une petite partie de l'oxide molybdeux réduit se dissout avec le zinc dans l'acide ajouté.

Quand on mêle du molybdène avec un poids égal d'oxide molybdique, et qu'on chauffe le mélange dans un vase fermé, il ne paraît subir aucun changement, et les deux corps semblent ne pas agir l'un sur l'autre.

L'hydrate molybdeux se dissout difficilement dans les acides. La dissolution est presque noire et opaque, quand elle n'est pas très-étendue; car alors elle est d'un gris brun. Sa saveur est purement astringente, et n'a rien de métallique quand il est exempt de zinc. Si l'on chauffe lentement dans le vide, l'hydrate molybdeux, précipité par l'ammoniaque, il abandonne son eau avec lenteur; et si, après que toute l'eau est échappée, on continue à chauffer l'oxide molybdeux dans le vide jusqu'au rouge naissant, il prend feu, et produit une déflagration vive et scintillante; après quoi l'oxide molybdeux, qui reste, a une couleur noire comme celle de la poix, et n'est plus soluble dans les acides. Chauffé à l'air libre, il s'enflamme, brûle faiblement, et se convertit en oxide molybdique. L'oxide molybdeux réduit par le zinc ne produit pas ce phénomène de lumière, sans doute à cause de l'oxide zincique, avec lequel il est combiné et que l'ammoniaque ne peut enlever. L'oxide molybdeux n'est soluble, ni dans la potasse caustique,

Digitized by Google

ni dans les carbonates alcalins fixes. Le carbonate ammonique, au contraire, le dissout, lorsqu'on se sert de ce réactif pour le précipiter de sa dissolution dans un acide, et qu'on en met un excès; par l'ébullition, il se précipite de cette dissolution.

L'oxide molybdeux est composé de 85,68 parties de métal et de 14,32 d'oxigène, ou de 100 du premier sur 16,713 du second.

2° *Oxide molybdique.* Buchholz l'a obtenu en tassant du molybdate ammonique dans un creuset de Hesse; et en l'exposant, après l'avoir bien couvert, à une forte chaleur, soutenue par un soufflet. L'oxide molybdique, produit par la réduction de l'acide aux dépens de l'hydrogène de l'ammoniaque, s'agglomère par l'effet de la chaleur, et forme des écailles cristallines, douées du brillant métallique, et ayant une couleur foncée de cuivre; leur pesanteur spécifique est de 5,666. Mais cet oxide est mêlé avec de l'acide molybdique, une partie du sel ayant abandonné son ammoniaque sans être décomposée.

Le meilleur moyen pour préparer l'oxide molybdique, et celui qui en donne le plus, consiste à mêler du molybdate sodique sec, qui peut sans inconvénient contenir un excès de soude, avec du sel ammoniac en poudre fine, et à chauffer rapidement le mélange dans un creuset de platine couvert, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de fumée de sel ammoniac. On enlève alors le creuset du feu, et sur la masse refroidie on verse de l'eau, qui dissout du sel marin, et laisse une poudre brune presque noire. On fait bouillir cette poudre avec une faible dissolution de potasse caustique, pour enlever l'acide molybdique qui pourrait y adhérer; on la met sur un filtre, et on la lave bien. C'est une poudre fine et noire, qui est d'un brun foncé après la dessiccation, et qui paraît pourpre et brillant à la lumière du soleil. L'oxide molybdique préparé par cette méthode est insoluble dans les acides. L'acide sulfurique concentré et le surtartrate potassique, avec lesquels on le

met digérer, en dissolvent ordinairement une petite portion; mais quelque temps qu'on prolonge ensuite la digestion, ils n'en prennent pas plus que cette faible quantité. L'acide nitrique le transforme en acide molybdique; les acides hydrochlorique et hydrofluorique ne l'attaquent pas. La potasse caustique est sans action sur lui par la voie humide.

L'oxide molybdique, préparé par la voie humide, forme un *hydrate*, se dissout dans les acides, pour donner naissance à des sels, et possède des caractères dont ne jouit point l'oxide calciné. Il existe plusieurs méthodes pour préparer l'hydrate molybdique : 1° On met digérer du molybdène en poudre avec une dissolution concentrée d'acide molybdique dans un autre acide, surtout l'acide hydrochlorique, jusqu'à ce que la liqueur, qui se colore d'abord en bleu, ait pris une couleur rouge très-foncée; on précipite alors l'hydrate au moyen de l'ammoniaque. 2° On dissout dans l'eau du chlorure molybdique, obtenu en faisant passer du chlore sec sur du molybdène, et on précipite la dissolution par l'ammoniaque. 3° On fait digérer l'acide molybdique avec de l'acide hydrochlorique et du cuivre, jusqu'à ce que tout l'acide molybdique soit dissous. La liqueur est d'un rouge foncé; on y verse un excès d'ammoniaque suffisant pour retenir tout l'oxide cuivrique en dissolution. L'hydrate molybdique qui se précipite, doit être lavé avec de l'eau chargée d'ammoniaque.

Cet hydrate est couleur de rouille, et ressemble tellement à l'oxide ferrique précipité par l'ammoniaque, qu'il est impossible de distinguer ces deux corps au simple aspect. On peut ajouter pendant long-temps de l'alcali aux dissolutions neutres de l'oxide molybdique dans les acides, avant que le précipité, qui se forme de suite, cesse de se redissoudre. Cela tient à ce que l'hydrate est soluble dans l'eau, et qu'il ne s'en précipite que quand la liqueur est mêlée avec une certaine quantité de sel qui le déplace. Il paraît former, avec quelques acides, des soussels solubles. En le lavant sur un

filtre, l'eau de lavage ne tarde pas à prendre une teinte jaune, qui devient de plus en plus forte, jusqu'à ce que tout l'hydrate soit dissous et enlevé. Il se précipite de nouveau, quand la dissolution arrive dans la liqueur saline qui a passé la première à travers le filtre. C'est pour cela qu'il faut le laver avec une dissolution de sel ammoniac, et enlever ce dernier au moyen de l'alcool. A la vérité celui-ci dissout aussi de l'hydrate molybdique, mais bien moins que n'en dissout l'eau. On sèche l'hydrate, dans le vide, sur de l'acide sulfurique; car, en le séchant à l'air, il est sujet à devenir bleu, du moins à l'extérieur. Quand on laisse l'hydrate, tant qu'il est encore humide, sur du papier Joseph à l'air libre, à mesure que l'humidité s'infiltre dans le papier, il devient brillant à sa surface, comme un extrait végétal qui commence à se liquéfier, et prend en même temps une teinte plus foncée. Ce phénomène dépend réellement d'un commencement de déliquescence, accompagnée d'une absorption d'oxigène, et de la formation d'un composé bleu plus soluble. Si l'on verse de l'eau sur l'hydrate qui a subi ce changement, ce liquide enlève d'abord la combinaison bleue, et l'on obtient une dissolution verte; en décantant celle-ci, l'hydrate se dissout dans l'eau et la colore en rouge. Il exige une grande quantité d'eau pour se dissoudre, et lorsque la liqueur en est saturée, elle a une couleur rouge foncée. En la conservant pendant deux ou trois semaines dans un vase fermé, elle se prend en gelée sans perdre sa transparence. En la mêlant avec une dissolution de sel ammoniac, l'hydrate se précipite complètement. La dissolution aqueuse de l'hydrate rougit le papier de tournesol, propriété qui ne tient pas à la présence d'un acide étranger, qui pourrait se trouver dans la dissolution; car, après avoir précipité l'hydrate par le sel ammoniac, la liqueur ne rougit plus le papier de tournesol, tandis que le précipité conserve cette propriété. La dissolution de l'hydrate a une saveur faible, légèrement astringente et ensuite un peu métallique. Abandonnée

à l'évaporation spontanée, elle commence par devenir gélatineuse, et se dessèche ensuite, sans éprouver un changement essentiel dans sa couleur, si ce n'est sur les bords où elle devient bleue ou verte. L'hydrate sec est d'un brun foncé, presque noir; il a perdu, par la dessiccation, la propriété de se dissoudre dans l'eau, qui enlève seulement les parties devenues bleues. Chauffé dans le vide, il abandonne son eau, et l'oxide molybdique brun reste à l'état anhydre. Malgré que l'hydrate rougisse le tournesol, il ne possède aucune des propriétés qui caractérisent les acides. Les alcalis caustiques ne le dissolvent pas; il est, au contraire, soluble dans les carbonates alcalins, comme plusieurs terres et oxides métalliques. Une fois précipité, l'hydrate ne se dissout qu'en faible quantité dans les carbonates alcalins; mais quand on verse un excès de carbonate dans la dissolution d'un sel molybdique, tout le précipité se redissout. Dans ce cas, ce n'est pas un carbonate qui est dissous; car l'oxide molybdique ne se combine pas avec l'acide carbonique. Le bicarbonate en dissout beaucoup plus que le carbonate, et en faisant bouillir la dissolution obtenue par le premier, une partie de l'hydrate se précipite. La dissolution dans le carbonate ammonique est entièrement précipitée par l'ébullition. Le dépôt qui se forme de cette manière est plus pesant et d'un jaune plus clair que le précipité qu'on obtient avec l'ammoniaque caustique; mais quand on le lave, il est dissous comme ce dernier.

Quand on abandonne à elle-même une dissolution d'oxide molybdique dans le carbonate potassique, contenue dans un vase ouvert, elle change peu à peu de couleur, et se transforme en molybdate. Les sels, que forme cet oxide avec les acides, sont couleur de rouille à l'état aqueux; mais, à l'état anhydre, ils sont presque noirs, et quelques-uns doués de l'éclat métallique.

L'oxide molybdique est formé de 74,95 parties de métal, et 25,05 d'oxigène, ou 100 parties de molybdène se combinent, pour le produire, avec 33,40 parties d'oxigène, c'est-à-dire avec deux fois autant que dans l'oxide molybdeux.

Digitized by Google

3° *Acide molybdique.* On le prépare au moyen du sulfure molybdique qui se rencontre dans la nature; à cet effet, on réduit ce minéral en poudre fine, et on le grille dans un creuset couché, jusqu'à ce qu'il ne répande plus d'odeur d'acide sulfureux; mais la température ne doit pas excéder le rouge naissant. On obtient ainsi une poudre jaune sale, qui est de l'acide molybdique impur. Pour purifier cet acide, on le dissout dans l'ammoniaque caustique, on filtre la liqueur, et on la soumet à l'évaporation, pendant laquelle il se dépose encore des matières étrangères; puis on la filtre et on l'évapore de nouveau pour la faire cristalliser. Lorsqu'on la met refroidir, on y ajoute un peu d'ammoniaque caustique, pour remplacer celle qui s'est volatilisée pendant le refroidissement. On expose ensuite le sel cristallisé, à une douce chaleur, dans un creuset ouvert, avec la précaution d'éviter que la masse entre en fusion; de cette manière l'ammoniaque est chassée, tandis que l'acide reste pur.

Mais le meilleur moyen pour se procurer de l'acide molybdique pur, consiste à traiter l'oxide molybdique par l'acide nitrique; l'excès d'acide nitrique est évaporé, et le résidu est doucement calciné.

Dans cet état, l'acide molybdique est une masse blanche, légère, poreuse, qui se délite dans l'eau, et se divise en petites écailles cristallines, très-déliées, soyeuses, et brillantes au soleil. Chauffé jusqu'au rouge, l'acide se fond en un liquide jaune foncé; après le refroidissement, il est d'un jaune de paille pâle et cristallin, de manière, qu'en se brisant, il se divise en paillettes cristallines. Sa pesanteur spécifique est de 3,49. La présence d'une petite quantité d'alcali augmente beaucoup sa fusibilité. Dans un vase fermé, il supporte une forte chaleur rouge, sans se volatiliser. Dans un vase ouvert, au contraire, il fume, se volatilise déja à la température à laquelle il entre en fusion; et sa surface se couvre d'acide sublimé, sous forme de paillettes cristallines. Le meilleur moyen pour obtenir

Digitized by Google

l'acide sublimé, consiste à le chauffer dans un creuset de platine, muni d'un couvercle concave, dans lequel on tient constamment de l'eau. Par suite du courant d'air, entretenu dans le creuset par le refroidissement du couvercle, il se forme une multitude de paillettes cristallines, qui se rassemblent sur les parois du creuset. L'acide sublimé affecte la forme de lamelles ou d'écailles incolores.

L'acide molybdique est peu soluble dans l'eau, à laquelle il communique une faible saveur métallique, et la propriété de rougir le tournesol. Cependant elle n'en prend que $\frac{1}{570}$ de son poids. Il ne se combine point chimiquement avec elle; l'acide qui se dépose de l'acide nitrique, quand on y dissout du molybdène ou de l'oxide molybdique, ne contient qu'une petite quantité d'humidité, qui ne paraît pas y être à l'état de combinaison. Avant la calcination, il est soluble dans les acides, et forme avec eux des composés particuliers, dans lesquels il joue en quelque sorte le rôle de base, et qui sont peu connus. Lorsqu'on le fait bouillir avec du surtartrate potassique, il se dissout, même quand il a été préalablement fondu.

L'acide molybdique se compose de 66,61 de métal et 33,39 d'oxigène, ou de 100 parties du premier et de 50,12 du second; ce qui fait trois fois autant d'oxigène que dans l'oxide molybdeux, et une fois et demie autant que dans l'oxide molybdique. Sa capacité de saturation est égale, tantôt au tiers, tantôt au sixième de la quantité d'oxigène qu'il renferme, c'est-à-dire à 11,13 ou à 5,565. Les sels neutres qu'il forme avec les alcalis, sont dans le dernier cas, et, à cet égard, il ressemble à l'acide carbonique, qui se combine avec les terres dans une autre proportion de neutralité qu'avec les alcalis.

Oxide bleu de molybdène. Plusieurs métaux présentent cette particularité, que l'oxide d'un degré d'oxidation peut se combiner avec celui d'un autre degré; et le composé qui en résulte, paraît constituer, au premier examen, un degré particulier d'oxidation. Buchholz

a découvert qu'en triturant une partie de molybdène avec deux parties d'acide molybdique, et faisant bouillir le mélange pendant quelque temps avec de l'eau, il se formait une dissolution bleue, qu'il a considérée comme un degré particulier d'oxidation, et à laquelle il a donné le nom d'acide molybdeux, parce qu'elle rougit le papier de tournesol, et parce qu'il croyait avoir obtenu des sels particuliers en la combinant avec les alcalis. On peut aussi préparer ce composé en triturant pendant long-temps, avec de l'eau, trois parties d'oxide molybdique et quatre d'acide molybdique, et faisant ensuite bouillir le mélange. On évapore la liqueur bleue à une douce chaleur, sur un peu de molybdène métallique, et on obtient ainsi une masse bleue, qui ressemble à un extrait. Le meilleur moyen de se procurer ce composé sous forme solide, consiste à verser goutte à goutte une dissolution de chlorure molybdique dans une dissolution saturée, ou au moins peu étendue de molybdate ammonique cristallisé, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité bleu. Les sels échangent leurs parties constituantes, de sorte que l'on obtient du chlorure ammonique et du *molybdate molybdique*, qui se précipite sous forme d'une poudre bleue, soluble dans l'eau, mais très-peu dans une liqueur saline. On filtre; le liquide qui passe a une faible teinte bleue, mais il est vert, quand il contient un excès de chlorure molybdique. Il reste sur le filtre une matière qui ressemble parfaitement à de l'indigo, et qu'on lave avec une dissolution de sel ammoniac, dans laquelle elle est insoluble. Si l'on se sert ensuite d'eau pure, pour enlever le sel ammoniac, une partie de la poudre est dissoute, et la liqueur qui filtre est d'un bleu si foncé, qu'elle en paraît opaque. Après avoir lavé le précipité pendant quelque temps à l'eau froide, on le dissout dans l'eau bouillante, qui en prend plus que la froide, sans en abandonner par le refroidissement. Il se dissout aussi dans l'alcool. Pour le conserver sous forme sèche, il faut, après avoir enlevé le sel ammoniac par le lavage, laisser sécher la

poudre à la température ordinaire de l'air; elle ne s'oxide pas davantage pendant la dessiccation, et ne perd rien de sa solubilité dans l'eau. Chauffée dans le vide, elle abandonne de l'eau, et forme après le refroidissement une matière de couleur foncée bleue brunâtre, qui ne se dissout plus dans l'eau. La dissolution aqueuse du composé bleu, rougit le papier de tournesol, et a une saveur à peine acidule, astringente et ensuite métallique. A l'air elle ne s'oxide pas davantage, ou si toutefois elle absorbe de l'oxigène, ce n'est qu'avec beaucoup de lenteur; l'oxidation est plus prompte, quand on la fait évaporer à l'aide de la chaleur. Si l'on dissout du sel ammoniac dans la liqueur qui renferme la combinaison bleue, cette dernière se précipite de nouveau, et si la quantité de sel ammoniac est suffisante, la liqueur se décolore presque entièrement. La combinaison bleue est dissoute par les acides, et forme avec eux des dissolutions d'un beau bleu foncé, qui donnent, par l'évaporation, des masses ayant la consistance de sirop et l'aspect d'extrait, dont la couleur, bleue foncée, se perd peu à peu à l'air, surtout à chaud. Il paraît que ce sont de véritables combinaisons chimiques avec les acides; car quelques-unes d'entre elles ne sont pas précipitées par le sel ammoniac. La combinaison bleue est décomposée par les alcalis, qui lui font perdre de suite sa couleur : il se précipite de l'hydrate molybdique, et il reste un molybdate dans la liqueur. Lorsque la dissolution est très-étendue, l'addition d'un alcali ne fait pas disparaître la couleur bleue, et c'est sans doute pour cela que l'on a admis l'existence des molybdites bleus dont parle Buchholz. La manière dont cette combinaison se comporte avec les alcalis met hors de doute qu'elle est un molybdate molybdique. D'après des données plus anciennes, le molybdate stanneux, que les chimistes appelaient carmin bleu, aurait une couleur bleue. Mais cette assertion est inexacte; et l'on voit maintenant que, quand un sel stanneux se convertit en sel stannique, aux dépens de l'acide molybdique, il

donne naissance à du molybdate molybdique, et que, par conséquent, le carmin bleu doit être un mélange de molybdate stannique et de molybdate molybdique précipités ensemble, dans lequel la couleur blanche du premier rehausse la couleur bleue foncée du second. On réussit, à l'aide d'un mordant d'étain, à fixer le molybdate molybdique comme colorant sur la laine et la soie; cette dernière prend par-là une belle couleur bleue, mais qui n'est pas plus foncée que le bleu moyen. On pourrait tirer un parti avantageux de cette couleur bleue pour teindre la soie en vert, si l'on pouvait se procurer la matière colorante en plus grande quantité.

La composition du molybdate molybdique correspond à celle des molybdates alcalins; de sorte que, dans ce composé, l'acide molybdique contient six fois autant d'oxigène que l'oxide; en d'autres termes, il est formé de 83 parties d'acide et de 17 d'oxide.

L'acide molybdique paraît encore se combiner avec une plus grande proportion d'oxide. Lorsqu'on précipite, par l'ammoniaque caustique, l'oxide molybdique, d'une dissolution saline bleue, qui contient un excès de cet oxide, on obtient un précipité vert sale, qui peut être lavé avec une dissolution de sel ammoniac, mais qui est décomposé par l'eau pure, de telle manière que celle-ci enlève du molybdate molybdique, tandis que l'hydrate reste avec sa couleur naturelle. En faisant digérer, dans un vase hermétiquement fermé, un mélange d'acide molybdique, de molybdène et d'eau, on obtient d'abord une liqueur bleue, qui devient verte, après une digestion de plusieurs jours, et ne subit plus alors de changement. Cette liqueur paraît être une dissolution de la combinaison avec moins d'acide, dont je viens de parler. En ajoutant un alcali à la liqueur, elle devient d'un jaune pur, mais il ne se précipite rien, la quantité de sel, qui s'y trouve, n'étant pas suffisante pour précipiter l'hydrate molybdique dissous. Quand on mêle la liqueur verte avec du sel ammoniac en poudre, la combinaison verte se précipite. Le même sel versé dans la

liqueur jaune contenant de l'ammoniaque, en précipite également la combinaison verte, malgré la présence de l'alcali.

Sulfures de molybdène. On connaît au molybdène trois degrés de sulfuration : un sulfure, et deux sulfides.

1° *Sulfure molybdique.* Il se rencontre dans le règne minéral. On le trouve assez souvent dans le granit, mais rarement en quantité un peu considérable. Il existe sur un grand nombre de points en Suède, et on l'a même trouvé dans l'enceinte de Stockholm. Il forme des masses cristallines d'un gris plombé, douées de l'éclat métallique, et composées de lames flexibles. Il est gras au toucher, et peut servir pour écrire sur le papier comme la plombagine; mais sur la porcelaine il laisse des traits d'un vert foncé. Sa pesanteur spécifique est de 4,138 à 4,569. Chauffé dans des vaisseaux fermés, il n'entre point en fusion, et n'est point altéré à une température très-élevée. L'acide sulfurique bouillant le dissout avec dégagement d'acide sulfureux, et la liqueur se colore en bleu. L'acide nitrique l'oxide facilement, sans le dissoudre, tandis que l'eau régale le dissout. Il est très-peu attaqué par l'ébullition avec de la potasse caustique; mais, en le faisant fondre avec cet alcali, il donne naissance à une combinaison qui se dissout dans l'eau, et qui forme avec elle une dissolution brune; mais alors la proportion entre le soufre et le métal n'est plus la même.

Le sulfure molybdique est composé de 59,80 parties de métal et 40,20 de soufre.

2° *Sulfide molybdique.* On le prépare en décomposant la dissolution concentrée d'un molybdate par le gaz sulfide hydrique, et précipitant la liqueur par un excès d'acide. On obtient un précipité brun foncé, presque noir, qui devient tout-à-fait noir par la dessiccation, et en même temps un peu acide. Sur la porcelaine il forme une trace brune-noirâtre. Par la distillation il donne du soufre et se transforme en sulfure de molybdène gris. Peu soluble dans les alcalis caustiques, il se

dissout plus facilement dans le sulfure potassique ou dans les sulfhydrates; mais la dissolution s'opère lentement sans le secours de la chaleur. On peut se procurer ce degré de sulfuration en dissolvant l'acide molybdique dans un sulfhydrate, et précipitant la dissolution par un acide; mais alors le sulfide est souvent mêlé avec du soufre ou avec de l'acide molybdique. La dissolution d'acide molybdique dans l'acide hydrochlorique donne, avec le gaz sulfide hydrique, du soufre et une liqueur bleue, qui devient ensuite verte, et finit par laisser déposer du sulfure de molybdène ordinaire de couleur grise. Le gaz sulfide hydrique, mis en contact avec l'acide molybdique humide, le rend d'abord bleu, ensuite noir.

Le sulfide molybdique est composé de 49,79 de molybdène et de 50,21 de soufre.

3° *Sulfide hypermolybdique*. Pour le préparer il faut se procurer une combinaison de sulfure potassique avec le sulfide précédent, et la saturer exactement de sulfure molybdique, ou, mieux encore, mettre un excès de ce dernier, et faire bouillir le tout long-temps avec de l'eau; la dissolution se trouble, et il se dépose une poudre noire, que l'on lave sur un filtre avec de l'eau froide, jusqu'à ce qu'en mêlant la liqueur qui passe avec de l'acide hydrochlorique, il se forme un précipité coloré en rouge, et non en noir brunâtre. On verse alors de l'eau bouillante sur la masse contenue dans le filtre; cette eau prend une teinte rouge foncée, et quand elle ne dissout plus rien, on verse un excès d'acide hydrochlorique dans la liqueur. On obtient ainsi un précipité volumineux, rouge foncé, translucide, que l'on lave sur un filtre. C'est du sulfide hypermolybdique, qui diminue beaucoup de volume par la dessiccation, prend de l'éclat métallique, devient gris, et donne une poudre d'un brun cannelle. La formation de ce sulfide est due à ce que, par l'ébullition, il se produit dans la liqueur un sel peu soluble, qui se trouve à un plus haut degré de sulfuration (un hypersulfomolybdate), et du sulfure molybdique gris, composés qui se précipitent en même temps; l'eau

froide ne dissout que très-peu ou ne dissout point du sel précipité, mais ce sel est très-soluble dans l'eau bouillante, et l'acide précipite le sulfide de la dissolution.

L'hypersulfide molybdique est composé de 42,65 parties de molybdène et 57,35 de soufre, ou de 100 parties du premier et de 134,46 du second.

Dans les trois sulfures de molybdène, les quantités de soufre sont entre elles comme les nombres 2, 3 et 4. Les deux derniers forment des sels particuliers avec les sulfures électropositifs.

Les combinaisons du molybdène avec les corps halogènes seront décrites parmi les sels haloïdes de ce métal.

Jusqu'à présent on n'a pas fait usage du molybdène dans les arts. C. G. Gmelin a trouvé qu'il agit comme poison sur les animaux vivans, quoique à un faible degré.

Du tungstène.

Le tungstène se rencontre dans plusieurs minéraux, principalement dans le scheelin calcaire (tungsten) qui est formé de chaux et d'acide tungstique, et dans le scheelin ferruginé, qui est un tungstate double ferreux et manganeux. Scheele, en examinant le premier de ces minéraux, découvrit qu'il renferme un acide particulier, auquel il donna le nom d'acide tungstique; Bergman présuma qu'il était de nature métallique; enfin les frères d'Elhujart le réduisirent à l'état d'un métal qui reçut d'abord le nom de tungstène, puis celui de wolfram, d'après le nom allemand du minéral dans lequel d'Elhujart l'avait trouvé. Quelques chimistes l'ont appelé *scheelium*, en l'honneur de Scheele; mais cette dénomination convient moins à la langue suédoise, et l'immortalité de notre compatriote n'a pas besoin de cet étai. J'ai donc préféré conserver le nom de wolfram, et en français celui de tungstène.

La fusion du tungstène réduit à l'état métallique, offre autant de difficulté que celle du molybdène et du chrôme. Ce métal abandonne facilement son oxigène, mais il exige

Digitized by Google

une chaleur extrêmement violente pour prendre la forme de grains fondus. Au chalumeau, on l'obtient, de la même manière que le molybdène, à l'état de poudre d'un gris d'acier. L'acide tungstique se réduit à une température suffisamment élevée, quand on fait passer sur cet acide du gaz hydrogène, séché au moyen du chlorure calcique, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus d'eau. Dans cette opération, la température n'a pas besoin d'excéder celle que des vases de verre peuvent supporter. On obtient alors le métal sous forme d'une poudre pesante, d'un gris foncé, susceptible de prendre par le frottement un aspect métallique gris de fer. Si, au lieu d'employer l'acide tungstique, pour opérer cette réduction, on se sert de surtungstate potassique, l'excès d'acide est facilement réduit par l'hydrogène; et en enlevant le sel neutre par l'eau, le métal qui reste a une couleur plus claire et plus d'éclat, que quand on emploie l'acide seul, ce qui tient certainement à ce que le sel neutre agit à la manière d'un flux. En traitant une dissolution de tungstate ammonique par le zinc, Klaproth a précipité le tungstène sous forme d'une poudre noire. Le métal aggloméré, qu'on obtient par la réduction au moyen du charbon, a la couleur et l'éclat du fer. Il est si dur, que la lime l'attaque à peine. Il est aigre, à cassure cristalline, et plus difficile à fondre que le manganèse. Il ne jouit pas de la propriété magnétique. L'air ne l'altère pas. Après l'or et le platine, c'est le plus pesant de tous les métaux; sa densité s'élève de 17,22 à 17,6. A une haute température, il s'oxide aisément, et prend une couleur jaune ou brune douée de l'éclat métallique. Chauffé au rouge, il s'enflamme et brûle.

Combinaisons du tungstène avec l'oxigène. On connaît au tungstène deux degrés d'oxidation : un oxide, et un acide.

1° *Oxide tungstique.* On l'obtient en faisant passer du gaz hydrogène sur de l'acide tungstique, dans un tube légèrement rouge. Dans cette opération, l'acide devient d'abord bleu, puis brun; il est même réduit à

Digitized by Google

l'état métallique, si l'on élève trop la température. Le procédé le plus sûr pour obtenir cet oxide, et celui qui en donne le plus, consiste, d'après Woehler, à réduire du scheelin ferruginé en poudre fine, à le mêler avec le double de carbonate potassique, et à fondre le mélange dans un creuset de platine. On fait dissoudre la masse fondue dans l'eau bouillante, on filtre la liqueur, pour la séparer des oxides métalliques non dissous, on y verse une dissolution d'une partie un tiers de sel ammoniac, et, après avoir évaporé le mélange jusqu'à siccité, on chauffe la masse saline, dans un creuset de Hesse, jusqu'au rouge. Dans cette opération, il se forme du chlorure potassique et du tungstate ammonique; ce dernier se décompose par l'effet de la chaleur, de manière à donner naissance à de l'eau, à du gaz nitrogène et à de l'oxide tungstique, lequel, étant entouré du chlorure potassique fondu, ne peut pas passer à un plus haut degré d'oxidation. On dissout la masse saline dans l'eau, et on fait digérer le résidu avec une faible lessive de potasse caustique, pour enlever l'acide non réduit qui pourrait s'y trouver. On lave bien l'oxide, et on le sèche. Il est alors à l'état d'une poudre presque aussi noire que du charbon.

L'oxide tungstique réduit par le gaz hydrogène est brun : on peut l'avoir sous forme cristalline, et doué de l'éclat métallique, quand on emploie, pour opérer la réduction, de l'acide tungstique cristallisé, tel qu'on l'obtient par la décomposition du tungstate ammonique cristallisé dans un vase ouvert. L'oxide donne alors, par la pression, un reflet couleur de cuivre foncé. Woehler a fait voir qu'on peut l'obtenir aussi, par la voie humide, en paillettes brillantes de couleur rouge cuivrée : à cet effet, il faut verser de l'acide hydrochlorique étendu sur de l'acide tungstique, et mettre du zinc dans la liqueur; alors l'acide tungstique se transforme peu à peu en oxide. Mais, préparé par ce moyen, l'oxide tungstique ne tarde pas à repasser à l'état d'acide, même au milieu de la liqueur, et on ne saurait le recueillir sur un filtre et le faire sécher, sans qu'il

absorbe à l'instant même de l'oxigène. L'oxide préparé par la voie sèche, au contraire, se conserve sans altération. Chauffé, il prend feu bien au-dessous du rouge, brûle comme de l'amadou, et se convertit en acide tungstique. Il ne forme pas de sels avec les acides; au moins on n'en connaît point. En le faisant digérer avec une dissolution concentrée d'hydrate potassique, il se dissout avec dégagement de gaz hydrogène et formation de tungstate potassique.

L'oxide tungstique est composé de 85,54 parties de métal et 14,46 d'oxigène, ou 100 parties du premier se combinent avec 16,90 du second, pour le produire.

Woehler a découvert une combinaison très-intéressante de cet oxide avec la soude, que l'on obtient en faisant dissoudre, dans du tungstate sodique fondant, autant d'acide tungstique qu'il peut en prendre, et réduisant cette masse à la chaleur rouge, par le gaz hydrogène. Après avoir dissous dans l'eau le tungstate neutre non décomposé, la nouvelle combinaison reste sous forme de cubes réguliers et d'écailles jaunes d'or, ayant l'éclat métallique, et une ressemblance frappante avec l'or. Ce composé jouit d'une stabilité remarquable; ni l'eau régale, ni l'acide nitrique ou sulfurique, ni les dissolutions alcalines ne le décomposent. L'acide hydrofluorique seul le dissout. Le gaz oxigène, le soufre et le chlore le décomposent, par la voie sèche, à une température élevée. On ne peut pas le préparer, en traitant immédiatement la soude par l'oxide tungstique; et il a été impossible de produire une combinaison correspondante avec la potasse, ou avec une des terres alcalines. Il est formé de 87,6 parties d'oxide tungstique, et de 12,4 de soude; par conséquent, l'oxide y contient quatre fois autant d'oxigène que la soude.

2° *Acide tungstique.* On l'obtient en brûlant, dans des vases ouverts, l'oxide tungstique préparé d'après le procédé de Woehler. Quand on précipite, par l'acide nitrique, le tungstate potassique obtenu par la fusion du wolfram avec la potasse, l'acide tungstique, qui se sépare,

contient de la potasse et de l'acide silicique. Mais Buchholz a fait voir qu'en suivant cette méthode, on ne peut débarrasser l'acide de la potasse et de l'acide nitrique adhérens, et que ce produit doit plutôt être considéré comme un sursel double de potasse avec deux acides. J'ai trouvé que le procédé suivant est le plus sûr et le plus facile pour en opérer la purification. On dissout l'acide tungstique impur dans le sulfhydrate ammonique, on filtre la dissolution, et on y verse de l'acide nitrique, qui forme un précipité brun foncé de sulfide tungstique. On le lave avec de l'eau, contenant un peu d'acide nitrique (car il est légèrement soluble dans l'eau pure, propriété qu'il partage avec le sulfure d'arsenic et le sulfure de molybdène, préparés par la voie humide); on le sèche ensuite, et on le grille à une douce chaleur. On obtient alors l'acide tungstique sous forme d'une poudre pâle, d'un jaune citron. Soumis à une forte chaleur, il devient d'un vert foncé, sans changer de poids; il prend aussi une teinte verte quand on l'expose, pendant quelque temps, à l'action immédiate des rayons solaires. Sa pesanteur spécifique est de 6,12. L'eau ne le dissout pas, mais il est très-soluble dans les alcalis caustiques. Quand on verse un acide dans la dissolution du tungstate ammonique, le précipité qu'on obtient est un acide double, composé d'acide tungstique et de l'acide qu'on a employé. L'acide sulfurique forme avec l'acide tungstique une masse blanche, insoluble dans de l'acide libre, et que l'on peut, par conséquent, laver avec de l'eau acide; elle se dissout ensuite assez facilement dans l'eau pure, mais elle est précipitée de cette dissolution par l'addition d'un acide. La combinaison d'acide nitrique et d'acide tungstique est d'un jaune citron, se dissout moins bien dans l'eau pure que la précédente, et donne une dissolution jaune; elle est insoluble dans l'alcool. La combinaison de l'acide tungstique avec l'acide hydrochlorique ressemble à celle du premier avec l'acide sulfurique. Je n'ai pas examiné la manière dont l'acide tungstique se comporte avec les autres acides.

L'acide tungstique renferme 20,23 pour cent d'oxigène, et 100 parties de métal y sont combinées avec 25,35 d'oxigène, ou une fois et demie autant qu'il y en a dans l'oxide. Sa capacité de saturation dans les sels neutres est égale au tiers de la quantité d'oxigène qu'il renferme, ou 6,74. De même que l'acide molybdique, il produit, avec les alcalis, encore d'autres sels, dans lesquels la quantité d'oxigène de la base ne s'élève qu'à la moitié de celle que contient la base du sel neutre, c'est-à-dire à 3,37, sans que ces sels soient pour cela doués de réactions acides, parce que l'acide tungstique est trop faible, et se comporte à cet égard comme l'acide carbonique. Quelques-uns de ses sursels réagissent comme des sels acides; mais leur composition n'a pas encore été déterminée.

Quand l'acide tungstique subit une réduction partielle, il devient bleu, comme l'acide molybdique : c'est ce qui arrive, par exemple, lorsqu'on met du zinc dans une liqueur acide contenant de l'acide tungstique, ou qu'on fait passer du gaz hydrogène à une douce chaleur sur de l'acide tungstique, ou bien lorsqu'on décompose dans une cornue, du tungstate ammonique par la distillation. Dans ce dernier cas, on obtient une poudre d'un beau bleu indigo, qui est du tungstate tungstique. A l'air libre, il brûle et se convertit en acide, sans augmenter beaucoup de poids. La potasse caustique le dissout lentement, sans résidu, et avec formation de tungstate potassique, l'oxide tungstique étant oxidé, sous l'influence de l'alcali, tant aux dépens de l'air qu'à ceux de l'eau. Il est très-vraisemblable que ce tungstate est analogue, sous le rapport des proportions de ses constituans, à la combinaison correspondante que forme le molybdène; et s'il en est ainsi, il résulte de 81,1 parties d'acide tungstique, et 18,9 d'oxide tungstique, et il ne lui faut que 1 $\frac{1}{3}$ pour cent de son poids d'oxigène, pour se convertir en acide tungstique. Souvent il en absorbe moins, parce qu'il renferme ordinairement de l'acide tungstique en mélange.

On reconnaît la présence de l'acide tungstique, dans les minéraux, à la manière dont ces derniers se comportent au chalumeau avec le phosphate double ammonico-sodique; ce sel dissout l'acide, en prenant une couleur jaune, et forme avec lui, au feu de réduction, un verre bleu dont la nuance est d'une beauté remarquable. Si, avec l'acide tungstique, il y a de la silice ou même de l'alumine dissoute dans le verre, il est difficile de produire la couleur bleue; mais elle paraît de suite quand on refond le globule avec un peu d'étain. Si le minéral, soumis à l'essai, contient du fer, on obtient un verre qui, après qu'on a traité le globule au feu de réduction, devient d'un rouge de sang par le refroidissement, mais prend une couleur verte quand on le refond avec de l'étain.

Sulfures de tungstène. Le tungstène se combine en deux proportions avec le soufre, dont l'une correspond à l'oxide, l'autre à l'acide.

1° *Sulfure tungstique.* On l'obtient en mêlant l'acide tungstique avec six parties de cinabre, tassant le mélange dans un creuset, le couvrant de charbon, puis d'un creuset renversé, et chauffant le tout pendant une demi-heure jusqu'au rouge blanc complet. On peut aussi le préparer, en faisant passer de la vapeur de soufre ou du gaz sulfide hydrique sur de l'acide tungstique contenu dans un tube de porcelaine, porté au rouge blanc. C'est une poudre noire ou noire bleuâtre, très-peu compacte et molle, que l'on peut réduire par la pression en une masse cohérente, dont la surface, polie et douée de l'éclat métallique, est d'un gris d'acier. Ce sulfure contient 25,38 pour cent de soufre.

2° *Sulfide tungstique.* On l'obtient en dissolvant l'acide tungstique dans un sulfhydrate, précipitant la dissolution par un acide mis en excès, lavant le précipité et le faisant sécher. Ce sulfide est d'une couleur brune hépatique, devient noir en séchant, et reprend par la trituration sa couleur primitive. Il est soluble dans l'eau;

de sorte que sa quantité diminue continuellement pendant le lavage et que les eaux qui en proviennent sont jaunes. L'eau bouillante le dissout en quantité assez considérable et prend une teinte jaune brunâtre; en ajoutant du sel ammoniac ou un acide à cette dissolution, la majeure partie du sulfide en est précipitée. Cependant un acide ne le rend pas parfaitement insoluble, et lors même qu'on le lave avec de l'eau acidulée, celle-ci passe toujours jaune à travers le filtre. En le faisant bouillir avec de l'acide hydrochlorique, il se contracte et devient d'un noir bleuâtre, mais ne perd rien de sa solubilité dans l'eau pure. Quand on fait évaporer une dissolution de sulfide tungstique dans l'eau bouillante, la liqueur se concentre de plus en plus, finit par se troubler et dépose sur les bords du vase une masse jaune transparente, dont le centre devient d'un noir brunâtre, qui se fendille par la dessiccation complète, et se convertit en une poudre grossière, moins soluble dans l'eau qu'auparavant. En faisant bouillir le sulfide tungstique dans une cornue avec de l'eau, il se dégage du sulfide hydrique, mais en quantité si faible, qu'on ne peut pas l'attribuer à une combinaison du sulfide hydrique avec le sulfide tungstique. Il est probable, au contraire, que ce gaz résulte de l'oxidation du métal aux dépens de l'eau, et que cette oxidation est due à la tendance, qu'a l'acide tungstique, de se combiner avec le sulfide tungstique. En effet, il paraît exister un semblable composé; car quand on mêle un oxitungstate avec un sulfotungstate, et qu'on en décompose un peu à l'aide d'un acide, le précipité contient de l'acide et du sulfide, quoique la liqueur renferme encore beaucoup de sulfosel non décomposé. La couleur du précipité est plus pâle que celle du sulfide seul; elle tire un peu sur le rougeâtre, et ne devient pas plus foncée par l'ébullition avec l'acide hydrochlorique.

Le sulfide tungstique, soumis à la distillation, donne d'abord un peu d'eau et du sulfide hydrique; mais ensuite il passe du soufre, et il reste du sulfure tungstique.

Il se dissout lentement dans l'ammoniaque et dans les alcalis caustiques fixes; les dissolutions, même quand elles contiennent un excès d'alcali, sont d'un brun foncé et n'acquièrent jamais la teinte pure des sulfotungstates qu'on obtient par les oxisels au moyen du gaz sulfide hydrique. Les carbonates alcalins dissolvent le sulfide tungstique à froid, prennent une couleur brune et se transforment en bicarbonates; il ne se dégage de l'acide carbonique que par l'ébullition. Les sulfhydrates qu'on fait digérer avec ce sulfide, en sont décomposés.

Le sulfide tungstique contient 33,78 pour cent de soufre.

On n'est pas encore parvenu à obtenir une combinaison de tungstène analogue au sulfide hypermolybdique.

Le tungstène se combine aussi avec le phosphore; mais ce composé n'a pas été examiné.

Chlorures de tungstène. Le chlore se combine, d'après Woehler, en plusieurs proportions avec le tungstène.

1° *Chlorure tungstique.* On l'obtient en chauffant le tungstène dans un courant de chlore. Le métal brûle, et il se forme une combinaison d'un rouge foncé, qui se sublime en aiguilles déliées, accumulées les unes sur les autres. Ce chlorure est très-fusible, entre en ébullition à une température peu élevée, et se transforme en un gaz rouge, d'une couleur beaucoup plus intense que celle du gaz acide nitreux. L'eau le décompose en oxide tungstique, d'un beau brun violet, qui se précipite, et en acide hydrochlorique. La potasse caustique le dissout complètement avec dégagement de gaz hydrogène; l'ammoniaque le dissout aussi avec dégagement d'une petite quantité de gaz, mais forme avec lui une dissolution jaune, qui dépose de l'oxide brun et se décolore, quand on la chauffe.

2° *Chloride tungstique.* Il se forme lorsqu'on chauffe de l'oxide tungstique dans un courant de gaz chlore. L'oxide prend feu, laisse un résidu d'acide tungstique,

et le chloride se sublime en paillettes blanches, légèrement jaunâtres, qui ressemblent à l'acide borique naturel. Cette combinaison est très-volatile, se sublime sans entrer en fusion et donne un gaz jaune foncé. Elle a une odeur acide suffocante, et ne tarde pas à se transformer dans l'eau, en acides tungstique et hydrochlorique. Quand on l'expose, sur une feuille de platine, à la flamme de la lampe à esprit de vin, le gaz qui s'élève est décomposé par les vapeurs aqueuses de la flamme, et il se sépare de l'acide tungstique sous forme d'une fumée luisante, qui se disperse en flocons dans l'air, comme les fleurs de zinc.

3° Wochler a obtenu un troisième chlorure de tungstène, mêlé avec le précédent, en chauffant du sulfure tungstique dans du chlore. Il est d'un rouge beaucoup plus beau que le premier, et forme de longues aiguilles transparentes, de couleur rouge foncée. Il est très-fusible, et reprend par le refroidissement la forme de longs cristaux. A l'état de gaz, il est rouge comme l'acide nitreux. A l'air, il se transforme rapidement en acides tungstique et hydrochlorique; dans l'eau, il se tuméfie, dégage de la chaleur et se convertit à l'instant même, avec sifflement, en acide tungstique et en acide hydrochlorique. La différence qui existe entre sa composition et celle des combinaisons précédentes, mérite d'être examinée.

Fluoride tungstique. On obtient ce composé en traitant l'acide tungstique par l'acide hydrofluorique; il s'y dissout difficilement, surtout après avoir été calciné. La dissolution est incolore : desséchée à une douce chaleur, elle se réduit en une masse jaune, qui finit par se fendiller et devenir verdâtre. Quand ce fluoride est parfaitement sec, on peut le calciner, en vases clos, jusqu'au rouge, sans qu'il se dégage de l'acide hydrofluorique. La masse bleue ou verdâtre qui résulte de la calcination, est décomposée par l'eau; celle-ci dissout de l'acide hydrofluotungstique, lequel produit des sels doubles particuliers avec les bases salifiables, et laisse une poudre blan-

che, formée d'acide et de fluoride tungstiques. Les sels doubles que l'acide hydrofluotungstique forme avec les bases, ont une composition particulière, à laquelle je m'arrêterai davantage en parlant du sel potassique.

On ne sait pas encore comment le tungstène se comporte avec le carbone. Il est probable que le métal, qui a été décrit au commencement de cet article, contient beaucoup de carbone, et que le tungstène pur, réuni en grains par la fusion, est encore inconnu.

Il est facile d'allier le tungstène avec d'autres métaux; quelques-uns de ces alliages conservent un certain degré de malléabilité, par exemple, ceux qu'il forme avec le plomb et le cuivre.

C. G. Gmelin a trouvé que le tungstène, même à l'état d'acide, n'exerce aucune action nuisible sur l'économie animale.

6. *De l'antimoine.*

L'antimoine se rencontre dans presque tous les pays. On le trouve quelquefois à l'état natif, quelquefois à l'état d'oxide, et le plus souvent uni au soufre. Ses minerais sont connus depuis très-long-temps, mais Basilius Valentinus est le premier qui fasse mention de sa réduction à l'état métallique. L'antimoine avait tellement attiré l'attention des alchimistes, qu'aucun autre métal, sans excepter le fer et le mercure, n'a été soumis à tant d'essais. Malgré cela, nos connaissances sur la nature de ce métal sont encore incomplètes.

C'est par le procédé suivant qu'on obtient le plus facilement de l'antimoine métallique. On prend quatre parties de sulfure antimonique, trois parties de tartre cru, et une et demie de nitre, on les réduit en poudre très-fine et on les mêle exactement; la masse est jetée par petites portions dans un creuset rouge, et après la détonation on la laisse dans le feu, jusqu'à ce qu'elle soit entièrement fondue. Plus la fusion est rapide, moins on perd d'antimoine. On peut ensuite verser la masse fondue hors du creuset, jeter le sel sur une dalle de

pierre, et couler le métal fondu, qui se trouve au fond du creuset, dans un moule de métal conique, qui porte le nom de lingotière. Quand on opère sur de petites quantités, il est préférable de laisser refroidir la masse entière dans le creuset, que l'on casse ensuite pour retirer le culot métallique. Le carbone de l'acide tartrique et le soufre de l'antimoine s'oxident, pendant cette réduction, aux dépens du nitre, et l'antimoine mis à nu tombe au fond de la masse saline fondue. On fait entrer du tartre dans le mélange, soit pour rendre le sel plus fusible par l'alcali qui reste, soit pour réduire, par le carbone de l'acide tartrique, une partie d'antimoine, qui s'est oxidée aux dépens du nitre. La masse saline, formée dans cette circonstance, contient un mélange de sulfate et de carbonate potassiques avec du sulfure de potassium, dans lequel est dissoute une portion assez notable de sulfure antimonique.

Il existe encore un autre procédé pour extraire l'antimoine du sulfure. On chauffe un creuset jusqu'au rouge blanc complet, et on y jette une quantité déterminée de petits clous. Lorsque ceux-ci ont atteint la température du creuset, on y ajoute une quantité double de sulfure antimonique, on couvre le creuset et on fait fondre la masse. Le soufre se combine alors avec le fer, et l'antimoine est mis en liberté. Le métal qu'on obtient par ce moyen renferme du fer, et reçoit, dans les pharmacies, le nom de *régule d'antimoine martial.*

Le métal obtenu par le premier procédé, n'est pas pur; il contient du fer, du soufre, et quelquefois des traces d'arsenic. Pour l'avoir à l'état de pureté parfaite, il faut le réduire en poudre fine, le mêler avec la moitié de son poids, ou, quand il est très-impur, avec parties égales d'oxide antimonique, et fondre le mélange dans un creuset. Les corps étrangers qui ont plus d'affinité pour l'oxigène que n'en a l'antimoine, s'oxident aux dépens de l'oxide, et le régule est alors pur.

Dans l'état de pureté, l'antimoine est d'un blanc

argentin (celui que l'on trouve dans le commerce a plutôt la couleur de l'étain), beaucoup d'éclat, et une texture rayonnée lamelleuse. La cassure de l'antimoine qui a été soumis à la purification que je viens d'indiquer, est grenue ou à lamelles fines, tandis que l'antimoine du commerce, qui est moins pur, est souvent si lamelleux, que les lames forment presque des clivages. Il est facile de l'obtenir à l'état cristallisé; il suffit pour cela de le faire fondre, de le laisser refroidir lentement et de décanter, après la solidification de la surface, la partie encore liquide, qui occupe le centre. Sa forme primitive est, d'après Haüy, celle de l'octaèdre. Quand on le coule dans un vase conique pour le faire refroidir, il cristallise en étoiles dont les rayons partent de l'axe du cône. Il est aigre, et facile à réduire en poudre. Sa pesanteur spécifique est de 6,702 à 6,86. Il ne subit aucune altération à l'air. En le chauffant jusqu'au rouge blanc, il distille, et on évalue à + 425 degrés la température nécessaire pour le fondre.

Combinaisons de l'antimoine avec l'oxigène. En chauffant l'antimoine à l'air, il entre en ébullition, s'embrase à la chaleur rouge, brûle sans flamme avec une fumée blanche, qui se condense sur les corps froids environnans, et se dépose fréquemment sous forme de cristaux blancs et brillans, qu'on appelait autrefois *fleurs d'antimoine* ou *neige d'antimoine*. Quand on dirige des vapeurs d'eau sur de l'antimoine chauffé au rouge, il absorbe l'oxigène avec explosion, et passe à l'état d'oxide. Lorsqu'on chauffe un petit fragment d'antimoine sur du charbon, au chalumeau, jusqu'à ce que le métal soit entré en ébullition, et qu'on le laisse alors tomber par terre, le globule métallique, qui éclate en rayons, produit une étoile lumineuse. Du reste, l'antimoine partage cette propriété avec d'autres métaux très-fusibles et très-inflammables, tels que le bismuth et surtout l'étain. Si on laisse le globule métallique sur le charbon, après l'avoir porté au rouge blanc, il brûle avec vivacité. Des cristaux lamelleux se déposent sur le charbon, et forment autour du grain un réseau cristallin,

à travers les mailles duquel on voit, que le métal se maintient à la chaleur rouge et continue à brûler.

L'antimoine a un oxide, qui est base salifiable, et deux acides. Quand on se sert d'antimoine comme conducteur positif, pour décharger la pile électrique à travers l'eau, il se détache de la surface du métal des flocons gris, dont la quantité augmente peu à peu. En versant de l'acide hydrochlorique sur ces flocons, qui paraissent être un *sousoxide*, ils changent de forme et de volume et se transforment en antimoine qui reste, et en oxide antimonique qui se dissout dans l'acide.

1° *Oxide antimonique.* On l'obtient en oxidant l'antimoine par l'acide nitrique, et faisant digérer, plusieurs fois de suite avec de l'eau, le soussel antimonieux qui en résulte, jusqu'à ce que l'eau ne rougisse plus le papier de tournesol. L'oxide se présente alors sous forme d'une poudre blanche, ayant l'aspect un peu sale.

On l'obtient aussi en décomposant du chlorure antimonique, à la chaleur de l'ébullition, par un excès de carbonate potassique; l'acide carbonique, qui ne se combine pas avec l'oxide antimonique, se dégage sous forme gazeuse.

L'oxide antimonique préparé par ce moyen ne contient point d'eau combinée, mais il est légèrement soluble dans ce liquide. A une température plus élevée, il prend une couleur jaune. Si l'on prend de l'oxide dans un état peu compacte, et qu'on chauffe rapidement un de ses bords dans un vase ouvert, il prend feu et brûle, comme de la tourbe, en se convertissant en acide antimonieux. A la chaleur rouge, il entre en fusion et forme un liquide jaune, qui cristallise par le refroidissement, et prend un aspect gris perle. Il entre comme base dans quelques oxisels : c'est lui qui donne naissance aux aiguilles cristallines brillantes qui se subliment autour de l'antimoine en combustion. On le distingue des deux autres composés que l'antimoine forme avec l'oxigène, soit par la facilité avec laquelle il se réduit sur le charbon, soit par sa fusibilité et volatilité; car en l'exposant à une température suffisamment

élevée dans des vaisseaux clos, où il ne peut pas passer à un plus haut degré d'oxidation, il se sublime sans résidu. On le rencontre, dans le règne minéral, ordinairement à l'état de cristaux incolores, d'une densité de 5,56.

L'oxide antimonique se comporte comme un acide faible par rapport aux alcalis. Si l'on verse de la potasse caustique sur de l'oxide antimonique, qu'on vient de précipiter du chlorure au moyen de l'eau, une partie de l'oxide est dissoute; mais la majeure partie perd en peu d'instans sa complexion volumineuse, et se réduit en une poudre fine, grisâtre, cristalline, qui est une combinaison neutre d'oxide antimonique et de potasse, peu soluble dans l'eau. Les mêmes phénomènes se reproduisent avec la soude et l'ammoniaque.

L'oxide antimonique contient 15,68 pour cent d'oxigène, ou 100 parties d'antimoine se combinent avec 18,59 parties d'oxigène pour le produire. Sa capacité de saturation, comme acide, est égale au tiers de la quantité d'oxigène qu'il renferme, ou 5,227.

Cet oxide entre dans plusieurs préparations pharmaceutiques. On le regarde comme assez pur pour servir à cet usage, quand il est préparé, comme il suit. On grille du sulfure antimonique, jusqu'à ce que tout le soufre soit brûlé; puis on mêle le résidu avec $\frac{1}{20}$ jusqu'à $\frac{1}{16}$ de son poids de sulfure antimonique, et on chauffe le mélange dans un creuset, jusqu'à ce qu'il soit entré en fusion; on verse la masse fondue, et on la pulvérise. Il faut qu'elle soit cristalline et non vitreuse dans sa cassure; car, dans le cas contraire, l'oxide contient du sulfure. Dans cette opération, le sulfure antimonique se transforme par le grillage en acide antimonieux, qui se réduit à l'état d'oxide, quand on le fait fondre avec du sulfure.

2° *Acide antimonieux.* On l'obtient, en oxidant l'antimoine aux dépens de l'acide nitrique, évaporant la masse jusqu'à siccité et calcinant le résidu, ou bien en grillant le sulfure antimonique. Il est d'un blanc de

Digitized by Google

neige, mais il prend une teinte jaune quand on le chauffe. Il est infusible et fixe. Sa réduction s'opère beaucoup plus difficilement que celle de l'oxide antimonique; chauffé au chalumeau sur du charbon, il se volatilise dans la flamme intérieure, sans donner des globules métalliques, parce que le métal passe à l'état de vapeur, à mesure qu'il est réduit. Quand on le fond sur du charbon avec de la potasse, on peut obtenir le métal réduit sous forme de globules. Fondu dans un creuset de Hesse avec de la potasse caustique ou avec du carbonate potassique, il se combine avec l'alcali, et quand on dissout la combinaison dans l'eau et qu'on y ajoute un acide, il se forme un précipité blanc qui est de l'acide antimonieux aqueux. Celui-ci rougit le papier de tournesol, abandonne, par l'action de la chaleur, 5,26 pour cent d'eau, et perd la propriété de réagir comme les acides. L'acide antimonieux aqueux est dissous par l'acide hydrochlorique; mais il se dépose de suite, ou au bout de quelque temps, quand on étend d'eau la dissolution. Il est insoluble dans l'acide nitrique; l'acide sulfurique concentré le dissout en petite quantité.

L'acide antimonieux renferme 19,87 pour cent d'oxigène, et sa capacité de saturation est du quart de cette quantité d'oxigène, ou de 4,97. Dans cet acide, 100 parties de métal sont combinées avec 24,8 d'oxigène, c'est-à-dire avec une fois et un tiers autant que dans l'oxide. Quand on le mêle exactement avec de l'antimoine, et qu'on chauffe le mélange dans un vase clos, il est réduit à l'état d'oxide, entre en fusion et se combine avec un tiers d'antimoine de plus qu'il n'en contenait auparavant.

3° *Acide antimonique.* On le prépare, en dissolvant l'antimoine dans l'eau régale, évaporant la dissolution jusqu'à siccité, ajoutant au résidu, de l'acide nitrique concentré, et chauffant la masse à une température qui ne doit pas s'élever au rouge, jusqu'à ce que tout l'acide nitrique soit chassé. Il se présente alors sous forme d'une poudre qui est d'un jaune pâle, ou quand elle retient de l'acide nitrique, d'un jaune foncé.

L'acide antimonique est insoluble dans l'eau et sans saveur. Il ne décompose pas les carbonates alcalins par la voie humide; mais il se combine avec leur alcali, et chasse l'acide carbonique, quand on le chauffe avec eux. Il est soluble dans la potasse caustique bouillante; les acides précipitent de la dissolution une poudre blanche, qui est de l'acide antimonique aqueux, lequel rougit le papier de tournesol, et se dissout, sans le secours de la chaleur, dans l'acide hydrochlorique, ainsi que dans les alcalis caustiques. La dissolution dans l'acide hydrochlorique donne de suite ou au bout de quelque temps un précipité, quand on l'étend d'une petite quantité d'eau; mais si l'on y verse beaucoup d'eau à la fois, elle reste limpide, d'après L. Gmelin, ce qui n'arrive point avec la dissolution d'acide antimonieux.

On obtient aussi de l'acide antimonique aqueux, en précipitant par l'eau la dissolution d'antimoine dans l'eau régale, ou en faisant détoner l'antimoine avec quatre fois son poids de nitre, et lavant la masse d'abord avec de l'eau, puis avec de l'acide nitrique. A une douce chaleur l'acide aqueux abandonne son eau, qui s'élève à 5,09 pour cent de son poids; en même temps sa couleur devient d'un jaune citrin, qui est pâle, mais pur, et il perd la propriété de rougir le papier de tournesol. Quand on le chauffe jusqu'au rouge, il donne de l'oxigène, et se convertit en acide antimonieux.

L'acide antimonique contient 23,66 pour cent d'oxigène, ou 100 parties de métal absorbent 31 d'oxigène, pour le produire, c'est-à-dire une fois et deux tiers autant que dans l'oxide. D'après cela, les quantités d'oxigène dans les trois degrés d'oxidation sont entre elles comme les nombres 3, 4 et 5. La capacité de saturation de l'acide antimonique est égale au cinquième de la quantité d'oxigène qu'il renferme ou à 4,732.

Quelques antimoniates et quelques antimonites, quand on les expose à une légère chaleur rouge, après en avoir chassé l'eau de cristallisation, donnent naissance à un phénomène de lumière vif et passager, ab-

solument comme s'ils subissaient une véritable combustion; mais leur poids n'en est pas changé. Leur couleur qui était auparavant foncée devient claire, presque blanche, et les acides, qui les décomposaient avec facilité, ne les attaquent plus. On retrouve ici un phénomène qui a déjà été décrit à l'occasion de l'oxide chromique et de la zircone. L'expérience réussit surtout avec les antimoniates cuivrique, cobaltique et zincique.

Sulfures d'antimoine. L'antimoine se combine en trois proportions avec le soufre.

1° Le *sulfure antimonique*, nommé peut-être à plus juste titre encore *sulfide hypantimonieux*, se rencontre tout formé dans la nature, et constitue la mine d'antimoine la plus abondante. On peut le préparer par la méthode ordinaire avec l'antimoine et le soufre : la combinaison est accompagnée d'un faible dégagement de lumière. On l'obtient aussi en mêlant l'oxide antimonique ou l'acide antimonieux avec parties égales de soufre et chauffant le mélange; il se dégage alors de l'acide sulfureux, et le sulfure reste. Pour débarrasser de la roche, le sulfure antimonique du commerce, on introduit le minerai dans des cruches de grès, que l'on place sur d'autres cruches enfouies dans la terre. On met ensuite du feu autour des cruches supérieures; le sulfure fondu coule par un trou dont leur fond est percé, dans les cruches inférieures, tandis que la roche non fondue reste dans les supérieures. Le produit, ainsi obtenu, est versé dans le commerce sous le nom d'*antimoine cru*. C'est du sulfure antimonique impur, qui contient presque toujours du sulfure de plomb et du sulfure de fer, et assez souvent de l'arsenic.

Le sulfure antimonique a une couleur grise foncée, de l'éclat métallique et une cassure cristalline rayonnée. En le triturant, on obtient une poudre, dont la couleur est rouge brunâtre, si le sulfure est pur; la poudre de celui du commerce est presque toujours noire. Il est très-fusible, bout à une haute température, et quand on le chauffe dans des vaisseaux fermés, il distille sans être

Digitized by Google

altéré. L'acide hydrochlorique concentré le dissout, à l'aide de la chaleur, avec dégagement de gaz sulfide hydrique, qui est absorbé, sans résidu, par la potasse. Sa composition est par conséquent proportionnelle à celle de l'oxide; en sorte qu'il doit contenir 27,23 pour cent de soufre.

Il se combine, comme sulfobase, avec quelques sulfides; mais il a plus de tendance à s'unir aux sulfobases, et à produire des sulfosels, que nous appelons *hyposulfantimonites*, et dont plusieurs se rencontrent dans la nature.

Le sulfure antimonique peut être obtenu par la voie humide, en précipitant une dissolution d'émétique (tartrate antimonique et potassique) au moyen du gaz sulfide hydrique ou d'un sulfhydrate, qui convertit l'oxide contenu dans le sel en sulfure métallique; il se présente alors sous forme d'une masse floconneuse, rouge de feu. Le sulfure antimonique est soluble dans la potasse caustique et dans les sulfhydrates, mais en quantité bien plus grande, quand le dissolvant est bouillant, que quand il est froid; aussi la dissolution, saturée au point de l'ébullition, laisse-t-elle déposer, par le refroidissement, une grande partie du sulfure antimonique sous forme d'un précipité brun foncé, qui est connu en pharmacie sous le nom de *kermès minéral*, et qu'on a regardé à tort comme une combinaison de sulfide hydrique et d'oxide antimonique. La manière suivante est la meilleure pour préparer ce composé : on prend une partie de carbonate potassique pur, on le mêle bien avec deux parties deux tiers de sulfure antimonique réduit en poudre fine; on introduit le mélange dans un creuset, que l'on recouvre, et on le fait chauffer lentement, jusqu'à ce que la masse coule tranquillement, sans bouillir. Dans ce cas, une portion de l'antimoine s'oxide aux dépens de l'alcali; il se forme de l'antimonite potassique, et en même temps une combinaison d'oxide et de sulfure antimoniques dont je parlerai bientôt plus au long; simultanément le soufre,

qui était auparavant uni à la portion d'antimoine qui s'est oxidée, se combine avec le potassium, pour donner naissance à du sulfure potassique, qui, en se combinant avec le reste du sulfure antimonique employé, produit un sulfosel, dans lequel l'antimoine renferme trois fois autant de soufre que le sulfure potassique. Cette masse est très-fusible, et se solidifie en un corps de couleur brune hépatique, appelé *foie d'antimoine*, qui attire l'humidité de l'air. L'eau décompose le sulfosel, et se charge de sulfure potassique, lequel dissout une portion de sulfure antimonique d'autant plus grande, que la liqueur est plus concentrée, et qui est beaucoup plus forte à la température de l'ébullition qu'à froid. C'est pour cela qu'on fait bouillir la masse avec de l'eau, et qu'on la verse bouillante sur un filtre, préalablement chauffé à + 100 degrés. La liqueur est limpide, peu ou point colorée, mais se trouble en peu d'instans, et laisse déposer du sulfure antimonique ou kermès, sous forme de légers flocons bruns, que l'on recueille ensuite sur un autre filtre pour les laver. En faisant bouillir la liqueur, de laquelle le kermès s'est précipité, avec le résidu non dissous, elle en prend une nouvelle portion, qui se dépose encore par le refroidissement, et l'on peut ainsi continuer jusqu'à ce qu'il ne reste plus que le composé d'oxide et de sulfure antimoniques, qui ne se dissout pas dans cette liqueur. Le sulfure antimonique ainsi préparé par la voie humide, ou kermès minéral des pharmacies, est très-souvent employé en médecine comme médicament interne.

Le précipité que le gaz sulfide hydrique forme dans les sels antimoniques, ayant une tout autre couleur que le kermès, on a fait beaucoup de recherches pour découvrir la cause de cette différence. Quelques chimistes l'attribuent à ce que le kermès contiendrait de l'oxide antimonique combiné avec le sulfure, et ils s'appuient sur ce que l'acide tartrique en extrait de l'oxide antimonique; mais cela n'arrive qu'autant qu'il contient de l'hypan-

Digitized by Google

timonite potassique. La seule différence que j'ai trouvée, consiste en ce que le kermès renferme toujours une petite quantité d'une sulfobase alcaline, qu'on ne peut point enlever par le lavage, et qui paraît en conséquence nécessaire à sa formation.

Si l'on verse peu à peu un acide dans la liqueur, d'où le kermès s'est déposé par le refroidissement, on obtient, au premier instant, un précipité plus clair, qui, après quelques momens de repos, devient d'un brun foncé, et parfaitement semblable au kermès, avec lequel il est en effet identique dans sa composition. Si l'on filtre la liqueur immédiatement après que ce précipité s'est rassemblé, point qu'il n'est pas très-facile de saisir, et qu'on y verse ensuite une nouvelle dose d'acide, on obtient un précipité clair, d'un jaune intense ou d'un rouge de feu, et il se dégage enfin du gaz sulfide hydrique. Ce précipité, plus rouge, constitue un degré plus élevé de sulfuration de l'antimoine, qui est proportionnel à l'acide antimonieux; il est produit, et par la décomposition que le gaz sulfide hydrique a fait éprouver à l'acide antimonieux contenu dans la liqueur, et parce que, pendant que celle-ci était exposée au contact de l'air, il s'est oxidé une partie du potassium, dont le soufre s'est combiné avec une portion de sulfure potassique, qui se trouve alors contenir un excès de soufre; cet excès se combine, au moment de la précipitation, avec le sulfure antimonique, et le fait passer à un plus haut degré de sulfuration.

Quand on fait fondre le sulfure antimonique avec le carbonate potassique, le sulfure potassique se forme par suite de l'oxidation de l'antimoine aux dépens de l'alcali, et non par suite de l'oxidation du soufre; on devrait donc s'attendre à ce que la dissolution, précipitée par un acide, ne dégageât pas de sulfide hydrique, parce que ce gaz serait complètement décomposé par l'oxide antimonique et l'acide antimonieux. Mais nous avons vu que la combinaison d'oxide antimonique et de potasse est peu soluble, que la majeure partie de l'anti-

monite potassique est insoluble dans une liqueur alcaline, et que quand on dissout le kermès, il reste une combinaison d'oxide et de sulfure antimoniques, qui n'est pas soluble dans l'eau. L'absence de ces substances dans la liqueur est cause que la quantité de sulfide hydrique, qui eût été nécessaire pour leur décomposition, se dégage sous forme de gaz. La formation de l'acide antimonieux, dans cette opération, dépend de deux circonstances : à l'air libre, de l'accès de l'oxigène, et, dans des vaisseaux clos, de ce qu'il se sépare une portion d'antimoine métallique, qu'on retrouve, sous forme de régule, au fond de la masse fondue; car l'antimoine ne peut se transformer, aux dépens de la potasse, qu'en oxide, et non en acide antimonieux; parce qu'il ne peut pas céder au potassium tout le soufre correspondant à la quantité d'oxigène dont l'antimoine a besoin pour se constituer à l'état d'acide antimonieux. Quand on procède à l'opération, dans un vase fermé, avec un sulfure antimonique, contenant, par exemple, du sulfure plombique, l'antimoine réduit contient un peu de plomb, parce que le plomb cède son soufre au potassium, et prend en échange l'antimoine qui s'est séparé. En faisant fondre le sulfure antimonique dans des vaisseaux clos, avec une quantité de carbonate potassique beaucoup plus grande qu'il n'en peut décomposer, le sulfure antimonique se dissout ensuite complètement dans l'eau, avec le sulfure potassique, et il reste une poudre jaune qui, lorsqu'on a employé un sulfure antimonique impur, a une couleur jaune foncée, rouge ou brune. Cette poudre est la combinaison d'oxide et de sulfure antimoniques dont j'ai déjà parlé. Si, dans ce cas, le sulfure antimonique passe en totalité dans la dissolution, cela tient à deux causes : la première est qu'alors le sulfure potassique se combine avec une petite quantité de sulfure antimonique; et la deuxième, que le sulfure antimonique, comme nous le verrons plus loin, est par lui-même soluble dans le carbonate potassique.

Digitized by Google

Le carbonate potassique et le sulfure antimonique se fondent ensemble en toutes proportions, et quand le sulfure est en grand excès, on obtient une masse métallique grise, très-brillante, à cassure unie, qui donne une poudre rouge brune, et ne se dissout point dans l'eau. On peut considérer cette masse comme formée de sulfide hypantimonieux en excès et d'hyposulfantimonite potassique.

Quand on met un morceau d'hydrate potassique sur un petit morceau de sulfure antimonique, et qu'on les humecte tous deux avec de l'eau, ils se combinent au bout de quelque temps avec dégagement de chaleur, et le sulfure antimonique devient jaune dans toute sa masse, ou, quand il contient du plomb, d'un brun jaunâtre. Si l'on ajoute plus d'eau, il se dissout une combinaison de sulfure antimonique et de sulfure potassique, et 0,49 du poids de l'antimoine employé restent sous forme d'une poudre jaune claire, que les anciens chimistes appelaient *safran d'antimoine* (*crocus antimonii*). Ce qui s'est dissous n'est précipité, ni par le refroidissement, ni par l'addition de l'eau, quand il contient un excès d'alcali; mais les acides le précipitent, avec le phénomène dont j'ai fait mention précédemment. Ce qui n'a point été dissous est un mélange de deux substances, savoir, d'une combinaison d'oxide antimonique et de potasse, avec une combinaison d'oxide et de sulfure antimoniques. En chauffant ce mélange dans des vaisseaux fermés, il fond et donne un verre jaunâtre et limpide. Quand on le traite par une lessive faible de potasse caustique, il se dissout peu à peu en totalité; mais il n'est pas altéré par la digestion avec une lessive plus forte. L'acide hydrochlorique assez étendu d'eau, pour qu'il ne dissolve pas le sulfure antimonique, dissout la combinaison de l'oxide antimonique avec la potasse, et enlève au safran (c'est-à-dire à la combinaison d'oxide et de sulfure antimoniques) une partie de l'oxide, sans que la couleur du composé en soit changée. Mais si ensuite on verse dessus du sulfhy-

drate ammonique, il se convertit de nouveau et entièrement en sulfure antimonique (kermès), dont il prend la couleur brune rougeâtre. Traité par l'acide hydrochlorique concentré, il se dissout facilement et sans résidu, avec dégagement de gaz sulfide hydrique pur. Si le sulfure antimonique dont on s'est servi, contenait du plomb, il reste, après la dissolution du safran, une poudre d'un brun foncé, qui prend feu avec une grande facilité, et s'embrase quand on la chauffe. Cette poudre est une combinaison d'antimoine, de plomb et de soufre, provenant de ce que le plomb a cédé à l'alcali une portion de soufre, à la place de laquelle il a pris de l'antimoine métallique, de manière à se transformer en antimoniure de plomb. La dissolution du sulfure antimonique dans la potasse caustique est peu colorée, et tire un peu sur le jaune; mais lorsqu'on étend d'eau une dissolution un peu saturée et faite avec de la lessive concentrée, elle se colore peu à peu, la masse entière finit par acquérir une couleur rouge brune, et se prend insensiblement en une gelée transparente, absolument comme si elle contenait de l'acide silicique. Cette gelée est du sulfure antimonique, qui s'est déposé, parce qu'on a étendu la liqueur. Quand on fait digérer du sulfure antimonique avec la dissolution un peu concentrée d'un sulfhydrate, il est dissous avec dégagement de gaz sulfide hydrique, comme tout sulfure métallique soluble dans les alcalis; mais il est impossible d'obtenir de cette manière le sulfure du métal alcalin parfaitement saturé. Malgré cela la dissolution devient gélatineuse quand on l'étend d'eau. Quand on traite l'oxide antimonique par le sulfhydrate ammonique, il se convertit en sulfure antimonique, dont une partie se dissout dans la liqueur. Les acides antimonieux et antimoniques, au contraire, ne sont pas altérés par le sulfhydrate ammonique; mais, en les faisant bouillir avec la liqueur, il se dégage du gaz sulfide hydrique, et l'on obtient un mélange d'antimonite alcalin avec le sulfhydrate, qui, précipité par un acide, donne du *sou-*

fre doré d'antimoine. Cette propriété permet de distinguer sans peine, par la voie humide, les acides de l'antimoine de son oxide.

En faisant bouillir du sulfure antimonique avec du carbonate potassique, on obtient une dissolution jaunâtre qui, filtrée bouillante, laisse déposer, par le refroidissement, du kermès, et n'en retient qu'une portion très-peu considérable. Pendant cette opération, le carbonate n'est pas décomposé; il ne se dégage aucun gaz, et la liqueur refroidie ne contient, ni de l'antimoine oxidé, ni du sulfure potassique. On ne peut donc la considérer que comme une simple dissolution. Cette méthode de préparer le kermès était prescrite autrefois dans la pharmacopée suédoise; mais elle a été abandonnée, parce qu'avec la même quantité de matériaux, elle donne un produit beaucoup moins considérable que quand on a recours à la fusion.

Cependant, d'après Cluzel, cette méthode peut être rendue plus productive, en prenant 1 partie de sulfure antimonique réduit en poudre fine, 22 $\frac{1}{2}$ de carbonate sodique cristallisé, et 250 d'eau, faisant bouillir le mélange pendant $\frac{1}{2}$ heure ou tout au plus $\frac{3}{4}$ d'heure, filtrant la liqueur à l'aide d'un entonnoir préalablement chauffé et la recevant dans un vase chaud. Le précipité est lavé avec de l'eau bouillie, et Cluzel prescrit de le dessécher à une température qui ne dépasse pas + 25 degrés.

Enfin, Fabroni jeune a indiqué une manière de préparer le kermès, qui démontre en même temps que ce produit ne peut pas renfermer de l'oxigène; il consiste à introduire, dans un creuset de Hesse, un mélange pulvérisé de 3 à 4 parties de tartre cru et de 1 partie de sulfure antimonique, et à le chauffer jusqu'à ce qu'on n'aperçoive plus de fumée provenant de la décomposition de l'acide tartrique. On pulvérise la masse après son refroidissement, et on la dissout dans l'eau bouillante, comme il a été dit plus haut. D'après Fabroni, on obtiendrait ainsi plus de kermès, et à moins de frais,

que par les méthodes précédentes. Cette opération diffère de celles qui ont été décrites, en ce que c'est le charbon qui réduit le potassium, et que ce dernier se sulfure aux dépens d'une portion du sulfure antimonique; de sorte qu'il ne se forme, ni safran, ni hypantimonite potassique. Cependant on peut demander avec raison, si la présence d'une certaine quantité de ces derniers produits ne rendrait pas le kermès plus efficace?

La préparation du kermès minéral ou sulfure antimonique, par la voie humide, a déjà été décrite par Lemery; le gouvernement français acheta ensuite le secret de le préparer, en 1720, d'un chirurgien nommé La Ligerie.

L'antimoine a moins d'affinité pour le soufre, que la plupart des autres métaux. C'est pourquoi on se sert depuis long-temps du sulfure antimonique pour purifier l'or; les métaux étrangers sont sulfurés, et l'antimoine se fond avec l'or. Les alchimistes donnaient au sulfure antimonique, le nom de *lupus metallorum*, par allusion à cette propriété. Dans les officines, on réduit le sulfure antimonique en poudre fine, pour s'en servir comme médicament; il porte alors le nom d'*antimoine préparé*.

Le sulfure antimonique est décomposé, quand on l'expose à la chaleur rouge; le soufre s'oxide, et le métal se convertit en acide antimonieux impur. Pour opérer ce grillage, on chauffe le sulfure, réduit en poudre très-fine, sur un têt de terre non vernissée, en le remuant sans cesse avec un tuyau de terre de pipe; la chaleur doit être assez douce, pour que la masse n'entre pas en fusion. Si elle fondait, il faudrait la refroidir, et la pulvériser de nouveau : vers la fin de l'opération on peut élever la température, sans craindre que la masse fonde; et quand on ne sent plus d'odeur d'acide sulfureux, le grillage est terminé. Le résultat est une masse grise, formée d'acide antimonieux, de résidus accidentels d'oxide antimonique, et de sulfure indécomposé. Si l'on introduit dans un creuset du sulfure antimonique dont le grillage n'est pas terminé, et qu'on

le chauffe jusqu'au rouge, on obtient une masse fondue, à cassure vitreuse, d'une couleur brune plus ou moins foncée, qui est quelquefois tout-à-fait transparente, et que l'on connaît en pharmacie sous le nom de *verre d'antimoine*. Pendant long-temps on a regardé ce corps comme un degré particulier d'oxidation de l'antimoine, jusqu'à ce que Proust fit voir que c'était un composé d'oxide et de sulfures antimoniques, substances que l'on peut fondre ensemble en toutes proportions, parce qu'elles ne se décomposent pas mutuellement. Pour prouver que l'antimoine s'y trouve à l'état de métal, et non à l'état de sel, comme base d'un sulfate ou d'un sulfite, il rapporte, que, quand on fait fondre 24 parties d'oxide antimonique avec 1 partie de soufre, il se dégage de l'acide sulfureux, tandis que l'oxide est converti en sulfure par le soufre, et que l'on obtient un très-beau verre limpide, d'un rouge de rubis. Si, au lieu d'employer du soufre pur, on se sert de sulfure antimonique, celui-ci est dissous pas l'oxide, et l'on obtient le même verre rouge, sans le moindre dégagement de gaz. De là vient que, dans les officines, quand on a trop grillé le sulfure antimonique, et qu'il s'est totalement oxidé, on a coutume d'y remédier, par l'addition de $\frac{1}{10}$ jusqu'à $\frac{1}{5}$ de sulfure antimonique, que l'on pulvérise et que l'on mêle bien avec l'oxide, après quoi on fait fondre le mélange. Plus on prend de soufre ou de sulfure antimonique, et plus le verre fondu est de couleur foncée. En employant un tiers de soufre contre une partie d'oxide, on obtient un verre presque noir; et quand on élève la quantité du soufre jusqu'à moitié, l'oxide est totalement réduit à l'état de sulfure. Les pharmacopées veulent que le verre d'antimoine soit clair et transparent. Quand le grillage n'a pas été poussé assez loin, il renferme souvent trop de sulfure antimonique, et alors il est d'un brun foncé et peu transparent. On prescrivait l'emploi du verre d'antimoine pour préparer l'émétique, parce qu'on le regardait comme un degré particulier d'oxidation; mais ce qui le rend propre à cet usage, c'est que les acides,

avec lesquels on le met en digestion, lui enlèvent une partie de l'oxide, et laissent du *safran d'antimoine.*

Ce dernier est une combinaison en proportions définies, qui dépend de l'affinité de l'oxide pour le sulfure; tandis que le verre d'antimoine n'est qu'un mélange du safran avec de l'oxide en excès, lorsqu'il est beau et transparent, ou avec du sulfure en excès, lorsqu'il est noir et opaque. On trouve cette combinaison, c'est-à-dire le safran, dans la nature, sous forme d'aiguilles cristallines; elle a reçu le nom d'antimoine oxydé sulfuré (Rothspiessglanzerz). D'après les expériences de Henri Rose sa composition est telle, qu'un tiers de l'antimoine s'y trouve combiné avec l'oxigène à l'état d'oxide, et deux tiers avec le soufre à l'état de sulfure : par conséquent il est formé de 76,25 parties d'antimoine, 19,02 de soufre et 4,73 d'oxigène, ou de 66,69 parties de sulfure, et 33,31 d'oxide sur 100. Si l'on mêle du sulfure antimonique, qui vient d'être précipité, avec du chlorure antimonique qui a été étendu d'acide hydrochlorique faible, et qu'on ajoute de l'eau au mélange, jusqu'à ce que l'oxide antimonique commence à se précipiter, ce dernier se combine avec le sulfure, qui, de brun qu'il était, devient jaune dans toute sa masse. Si l'on fait digérer du sulfure antimonique avec de l'acide hydrochlorique, jusqu'à ce qu'il se dégage du gaz sulfide hydrique, et qu'au bout de quelque temps on ajoute de l'eau au mélange, on obtient un précipité jaune, dont la composition est la même. Il existe aussi plusieurs méthodes pour préparer le safran d'antimoine par la voie sèche. On mêle, par exemple, parties égales de nitre et de sulfure antimonique, et on brûle le mélange, par petites portions, dans un mortier de fonte échauffé : la masse finit par s'échauffer au point de fondre. Après le refroidissement on trouve deux couches, dont on enlève la supérieure, qui est du foie d'antimoine; l'inférieure est une masse noire et demi-vitreuse, qui contient une portion de la masse qui constitue la couche précédente, plus la combinaison que nous appelons safran.

Après avoir enlevé par le lavage les parties solubles dans l'eau, il reste une poudre d'un brun de safran, qui est connue sous le nom de *safran d'antimoine lavé*. Elle est formée, d'après Proust, d'environ une partie d'oxide et de deux parties de sulfure; mais elle renferme en même temps la combinaison insoluble d'oxide antimonique et de potasse, et c'est pour cette raison qu'elle abandonne aux acides plus facilement de l'oxide antimonique, que le verre d'antimoine.

Le sulfure antimonique et l'iode se combinent facilement, d'après Henry fils et Garot; on mêle ces deux corps, bien desséchés, à parties égales, on introduit le mélange dans un petit matras de verre, et on le sublime, au bain de sable, à une très-douce chaleur. Il se forme un gaz rouge, qui se condense, à la partie supérieure du matras, en paillettes brillantes, transparentes et d'un rouge de coquelicot. Ces paillettes fondent et se subliment une deuxième fois, quand on les expose à une douce chaleur; mais quand on les chauffe rapidement et avec force, elles se décomposent aux dépens de l'air; l'iode se sublime, le soufre et l'antimoine s'oxident. Le gaz chlore les décompose aussi. L'action immédiate des rayons solaires ne les altère pas. Elles ont une saveur piquante, désagréable, et une odeur répugnante. L'eau les décompose : de l'acide hydriodique se dissout, et il se dépose un mélange d'oxide antimonique et de soufre. L'alcool et l'éther enlèvent de l'iode à cette combinaison, et en séparent une poudre jaune. L'acide sulfureux et le gaz sulfide hydrique n'exercent point d'action sur elle. Les acides étendus d'eau et les alcalis la décomposent, d'abord en vertu de l'eau; ensuite la réaction sur les corps mis en liberté, s'exerce comme à l'ordinaire. Il paraît résulter des analyses faites par Henry et Garot, qu'elle est composée de sulfure antimonique et d'une quantité d'iode égale à celle que l'antimoine sans soufre aurait absorbée. D'après cela 100 parties en contiennent 23,2 d'antimoine, 8,9 de soufre, et 67,9 d'iode. On pourrait l'appeler iodo-sulfure antimonique.

2° *Sulfide antimonieux.* On l'obtient, en dissolvant l'antimonite potassique dans l'acide hydrochlorique, étendant la dissolution de beaucoup d'eau, et faisant passer un courant de gaz sulfide hydrique à travers la liqueur. Le précipité est d'un rouge de feu, et ressemble tellement à celui qui se forme quand on décompose un sel à base d'oxide antimonique de la même manière, qu'on ne saurait l'en distinguer au simple aspect. Séché et soumis à l'action de la chaleur, il abandonne du soufre, et se transforme en sulfure antimonique. L'acide hydrochlorique bouillant le dissout avec dégagement de gaz sulfide hydrique et dépôt de soufre. Il est composé de 66,72 parties d'antimoine et 33,28 de soufre.

Henri Rose a fait voir, que lorsqu'on ajoute de l'acide tartrique à la dissolution d'antimonite potassique dans l'acide hydrochlorique, et qu'on précipite la liqueur par le gaz sulfide hydrique, on obtient le degré suivant de sulfuration, par des causes qui ne sont pas encore bien connues.

3° *Sulfide antimonique.* On le prépare en traitant, par le gaz sulfide hydrique, le chloride antimonique, (qui correspond par sa composition à l'acide antimonique), ou même l'acide antimonique aqueux. Il a une couleur rouge beaucoup plus pâle que celle des deux précédens, et constitue le soufre doré d'antimoine de plusieurs pharmacopées allemandes. La manière la plus avantageuse de l'obtenir, pour l'usage de la pharmacie, consiste à fondre ensemble quatre parties de carbonate potassique, cinq de sulfure antimonique, et une de soufre; on traite par l'eau bouillante, la masse qui résulte de la fusion, puis on précipite la dissolution par l'acide sulfurique étendu. On ne sait pas avec certitude si ce degré de sulfuration est une véritable combinaison, ou seulement un mélange de corps précipités simultanément; car la préparation faite pour les besoins de la pharmacie abandonne du soufre, quand on la fait bouillir avec l'huile de térébenthine. Il est composé de 61,59 d'antimoine, et 38,41 de soufre pour 100.

Digitized by Google

Phosphure d'antimoine. Il est blanc, doué de l'éclat métallique, et d'une cassure lamelleuse. Il entre aisément en fusion, et brûle à l'air avec une flamme verdâtre et une fumée blanche.

Jusqu'à présent, on ne connaît aucune combinaison de l'antimoine avec le carbone.

Ruhland prétend qu'il se forme de l'*hydrure d'antimoine*, quand on se sert de l'antimoine comme conducteur négatif, pour décomposer l'eau par la pile; il se détache alors de la surface du métal une matière brune, qui est l'hydrure d'antimoine. Ce point mérite un examen plus approfondi.

Les combinaisons de l'antimoine avec le chlore, l'iode et le fluor, seront décrites à l'article des sels de ce métal.

Combinaisons de l'antimoine avec les métaux. On obtient le *séléniure antimonique*, en faisant fondre l'antimoine avec le sélénium; la masse s'échauffe ordinairement au point de devenir rouge, et le sélénium excédant distille. Le séléniure antimonique ressemble au sulfure, entre en fusion à la chaleur rouge, et donne par le refroidissement une masse métallique, d'un gris plombé, à cassure cristalline. Chauffé dans des vaisseaux ouverts, une partie du sélénium s'échappe pendant le grillage; mais la masse ne tarde pas à se couvrir d'une scorie vitreuse. On peut préparer cette combinaison par la voie humide, en précipitant une dissolution d'émétique par le gaz sélénide hydrique. Le séléniure antimonique fondu avec l'oxide antimonique, donne naissance à des composés qui correspondent au verre d'antimoine et au safran, auxquels ils ressemblent aussi par leurs propriétés physiques. Il est très-vraisemblable, que le séléniure antimonique se comporte avec les alcalis absolument comme le sulfure.

L'*arsenic* et l'*antimoine* forment par leur union une masse métallique, grise et aigre, que l'on trouve dans le règne minéral. Ni l'antimoine ni l'arsenic ne détrui-

sent les combinaisons que le soufre forme avec un de ces deux métaux.

Alliages de *potassium* et de *sodium* avec l'antimoine. La combinaison de l'antimoine avec ces deux métaux s'opère facilement; elle a lieu, avec dégagement de lumière, à peu près à la température où l'antimoine entre en fusion. Le composé est aigre, ne fond qu'à la chaleur rouge, et se décompose à l'air et dans l'eau, en laissant un résidu d'antimoine. D'après les expériences de Vauquelin, il est facile de se procurer cet alliage, par exemple, en faisant un mélange intime de parties égales de surtartrate potassique et de sulfure antimonique pur, ou mieux encore d'antimoine métallique, et le chauffant dans un creuset couvert pendant une demi-heure jusqu'au rouge blanc complet. Après le refroidissement de la masse, on trouve au fond du creuset un régule qui, plongé dans l'eau, dégage du gaz hydrogène, cède de la potasse à la liqueur, et laisse de l'antimoine. On obtient l'alliage d'antimoine et de sodium en opérant avec du surtartrate sodique et de l'antimoine. D'après les essais de Sérullas, ces combinaisons peuvent même être produites par le carbonate potassique ou sodique, mêlé avec la poudre de charbon et l'antimoine. Moins on prend d'antimoine, et plus elles sont riches en potassium et sodium. Sérullas a fait entrer du cuivre et de l'argent dans cet antimoniure de potassium; la présence de ces métaux ne s'oppose pas à la réduction de l'alcali. En réduisant la masse obtenue en poudre fine, et en posant celle-ci sur un papier, elle s'échauffe et devient bientôt rouge. Le meilleur moyen pour la conserver consiste à la tenir sous l'huile de pétrole; car le potassium s'oxide à l'air. Lorsqu'en préparant cet alliage on met un excès de charbon, on obtient une masse pulvérulente, qui prend feu spontanément avec plus de facilité encore que l'alliage pulvérisé. D'après Sérullas, on peut se procurer un pyrophore, en mêlant bien de l'émétique avec deux pour cent de charbon, et expo-

Digitized by Google

sant le mélange, pendant deux heures, dans un creuset lûté, à une violente chaleur rouge blanche. On laisse refroidir la masse dans le creuset, et quand on la sort, elle prend feu, et brûle en lançant des étincelles. Ce pyrophore forme ordinairement une masse cohérente. Il arrive souvent qu'en le retirant du creuset, il ne brûle pas de suite; mais il suffit alors de le mettre en contact avec la moindre humidité, pour qu'il éclate avec détonation, et que les parcelles, lancées de toutes parts, deviennent incandescentes. Il faut donc se garder d'y toucher avec les doigts, dont le contact suffit ordinairement pour en déterminer l'explosion, par laquelle on pourrait avoir la figure ou les mains blessées. Si, avant d'ouvrir le creuset, on le laisse refroidir pendant cinq à six heures, le pyrophore ne s'enflamme qu'autant qu'on l'humecte; si l'on fait rapidement tomber le contenu du creuset dans un flacon à large ouverture, et bouché à l'émeri, le pyrophore conserve, pendant des années, la propriété de faire explosion, dès qu'il entre en contact avec l'eau.

Aucun de ces alliages ne se volatilise à la chaleur du rouge blanc.

L'antimoine est très-employé en médecine, et on a essayé jadis de l'administrer sous une grande quantité de formes, dont très-peu se sont conservées. Les préparations d'antimoine, prises à certaines doses, agissent comme des vomitifs violens, qui quelquefois produisent en même temps un effet purgatif; à doses plus faibles, elles excitent des nausées, facilitent l'expectoration dans les maladies de poitrine, entretiennent et favorisent la transpiration insensible. Les moines sont les premiers qui en aient fait usage en médecine; souvent même ils en abusaient sur leurs frères, par l'emploi de doses considérables, administrées au hasard, et qui produisaient des effets très-funestes; c'est ce qui avait déterminé la Faculté de médecine de Paris à proscrire, pendant quelque temps, ces préparations. Le nom du métal est

composé du mot grec ἀντί, contre, et du mot français *moine*.

Dans les arts, on se sert de l'antimoine pour l'allier à l'étain et au zinc, afin de les rendre plus durs, et pour purifier l'or; en outre, il est un des principaux ingrédiens de la masse métallique qui sert à fondre les caractères d'imprimerie.

7. *Du tellure.*

Ce métal est très-rare, et se rencontre toujours à l'état métallique, dans la nature. Jusqu'à présent on ne l'a trouvé que dans quelques mines d'or de la Transylvanie, où il est combiné avec l'or et l'argent, quelquefois aussi avec le cuivre et le plomb. On l'a découvert en petite quantité dans la Norwège, uni au sélénium et au bismuth. Enfin, il paraît qu'on l'a aussi trouvé dans le Connecticut, en Amérique. C'est Müller de Reichenstein qui le découvrit en 1782, et qui, ne s'en rapportant pas à lui-même, envoya un petit échantillon du nouveau métal à Bergman, pour décider si c'était de l'antimoine ou non. Bergman trouva que ce métal n'était pas de l'antimoine; mais, n'en ayant reçu qu'une très-petite quantité, il lui fut impossible de déterminer les propriétés du nouveau métal. Ce travail ne fut fait que seize ans après, par Klaproth, lorsqu'il examina ces mines. Il fit connaître les caractères du nouveau métal, et lui donna le nom de *tellure*.

Le minerai le plus riche en tellure porte le nom de *tellure natif*. Il est composé, d'après Klaproth, sur cent parties, de 0,25 d'or, de 7,25 de fer et de 92,50 de tellure. Mais c'est le plus rare de tous. Dans les autres, le tellure est combiné avec l'or, l'argent, le plomb, et avec un peu de cuivre et de sélénium. Pour séparer le tellure des autres métaux, on dissout le minerai dans l'acide nitrique; on chasse l'excès d'acide par l'évaporation, ou on le sature par un alcali. On ajoute à la liqueur du sulfhydrate potassique ou ammonique en excès; ce réac-

tif précipite le cuivre, l'argent et le plomb, et redissout le tellure, le sélénium et l'arsenic. On lave bien le précipité avec de l'eau légèrement chargée de sulfhydrate, puis on précipite la dissolution des sulfosels par un acide. Le précipité ayant été lavé, on peut en extraire le sulfide arsénieux par l'ammoniaque étendue. On sèche le résidu, et on le chauffe doucement dans une cornue, de manière à chasser le soufre et le sélénium. On fait fondre encore une fois le tellure ainsi obtenu, soit dans le vide, soit avec un peu d'oxide tellurique, pour le débarrasser des dernières traces de soufre.

Quand on a un minerai de tellure très-riche en or, il faut le dissoudre dans l'eau régale; mais alors la dissolution des sulfosels renferme aussi l'or, qui se précipite avec le sulfure de tellure. Magnus prescrit, pour ce cas, le mode de purification suivant : On fait détoner le sulfure de tellure avec du nitre, on dissout la masse saline dans l'eau, qui s'empare du sulfate, du séléniate, de l'arséniate et d'un peu de tellurate potassiques, tandis que la majeure partie du tellurate reste avec l'or, sans se dissoudre. On fait fondre ce résidu avec un peu de carbonate potassique, et on dissout le tellurate potassique dans l'eau, qui laisse l'or. On verse de l'acide sulfureux dans la dissolution, et on la fait bouillir; le tellure métallique se précipite en flocons noirs. On le lave, on le fait fondre, afin de le réunir en une masse cohérente. La dissolution de la masse saline, obtenue par la détonation avec le nitre, est rendue acide, et précipitée par le gaz sulfide hydrique; l'arsenic et le tellure se sulfurent et se précipitent. On les sépare au moyen de l'ammoniaque caustique, et on procède comme il a été dit plus haut.

A l'état de pureté parfaite, le tellure est d'un blanc argentin et très-brillant. Il est aigre, cristallin, à cassure lamelleuse, facile à pulvériser, plus mauvais conducteur de l'électricité que l'antimoine et le bismuth, mais meilleur que la pyrite et le suroxide manganique. Klaproth a trouvé sa pesanteur spécifique de

6,115; Magnus, de 6,1379. Il est à peu près aussi fusible que l'antimoine, entre en ébullition à une température plus élevée, et peut être distillé. A l'état de gaz, il a, d'après Magnus, une odeur particulière, qui ne ressemble pas à celle de l'oxide sélénique. Le tellure possède le genre de solubilité dans l'acide sulfurique, qui caractérise les corps basigènes (à l'exception de l'oxigène), c'est-à-dire la propriété de se dissoudre sans être oxidé. Si l'on mêle de l'acide sulfurique concentré avec du tellure en poudre, il en dissout une partie, et prend une belle couleur rouge purpurine. Dans cette dissolution le métal ne se trouve pas à l'état d'oxide, et par l'eau il peut en être précipité à l'état métallique. A une température élevée, il se dissout en s'oxidant, et dégage de l'acide sulfureux; mais alors la dissolution est incolore et contient du sulfate tellurique. Le tellure est aussi oxidé et dissous par l'acide nitrique.

Oxide tellurique. On ne connaît jusqu'à présent qu'un seul degré d'oxidation du tellure, qu'on obtient, soit en oxidant le métal à l'air libre, soit en le dissolvant dans l'acide nitrique. Quand on chauffe le tellure à l'air libre, il s'enflamme, et brûle avec une flamme vive, de couleur bleue, verdâtre sur les bords; en même temps il répand une fumée blanche, épaisse, qui a une faible odeur acidule, si le métal est pur, mais répand l'odeur de rave pourrie, quand le tellure contient du sélénium, ce qui arrive souvent. Klaproth regardait cette odeur comme une propriété caractéristique du tellure; mais celui qu'on extrait de l'or graphique, (combinaison naturelle de ce métal avec l'or et l'argent) ne la possède pas.

L'oxide tellurique le plus pur est celui qu'on obtient en dissolvant le métal dans l'acide nitrique, évaporant la dissolution et calcinant doucement le résidu. En le précipitant de la dissolution par un alcali, il se combine avec une partie de ce dernier. L'oxide tellurique, obtenu par précipitation, est blanc et pulvérulent. L'oxide fondu est incolore et limpide; mais, après le refroi-

dissement, il a une teinte jaune de paille, et une cassure cristalline et rayonnée. Chauffé jusqu'au rouge, il se volatilise facilement. Sous ce rapport il ressemble à l'oxide antimonique; celui-ci est cependant plus volatil, et lorsque, dans les essais au chalumeau, on chauffe de nouveau l'endroit où l'oxide s'est déposé, l'oxide antimonique se volatilise, en laissant la place vide, pendant que l'oxide tellurique forme de petites gouttes incolores, qui ne se volatilisent qu'à une température encore plus élevée. On peut aussi distinguer ces deux oxides, en ce que l'enduit laissé par l'antimoine sur le charbon, disparaît dans le feu de réduction, sans colorer la flamme, ou bien en la colorant en bleu; tandis qu'au contraire, l'oxide tellurique communique une très-belle couleur verte aux bords de la flamme.

L'oxide tellurique a la double propriété de former des sels avec les bases salifiables, comme acide, et avec les acides, comme base. Il contient 19,87 pour cent d'oxigène; et sa capacité de saturation, comme acide, est égale à la moitié de la quantité d'oxigène qu'il renferme, c'est-à-dire à 9,935. On obtient des tellurates en traitant l'oxide tellurique par un alcali, et le précipitant de cette combinaison par double décomposition. Ces sels n'ont presque pas été étudiés jusqu'à présent.

Telluride hydrique (gaz hydrogène telluré). Quand on fait fondre du tellure avec du zinc ou de l'étain, et qu'on verse de l'acide hydrochlorique sur le mélange, il se développe un gaz, qui ressemble tellement au gaz sulfide hydrique, qu'on aurait de la peine à l'en distinguer par l'odeur. Ce gaz rougit le papier de tournesol, se dissout dans l'eau et produit des sels particuliers en se combinant avec les telluribases alcalines. C'est du telluride hydrique. Sa dissolution dans l'eau est limpide; mais quand on la met en contact avec l'air ou le chlore, elle se décompose, prend une couleur brune, et laisse déposer du tellure, qui se redissout lorsqu'on ajoute ensuite plus de chlore, avec lequel il

forme du chlorure tellurique. Le telluride hydrique a toutes les propriétés du sulfide hydrique. Comme lui il réduit toutes les dissolutions métalliques, en donnant naissance à un alliage de tellure et du métal dissous. Quand on le met en contact avec les alcalis ou les terres alcalines, elles en sont décomposées, et il se forme des tellurures métalliques solubles dans l'eau. Sa composition paraît être proportionnelle à celle du gaz sulfide hydrique; de sorte que quand il décompose des oxibases, il ne se forme que de l'eau et des telluribases, sans qu'aucun des principes reste en excès. Il renferme, sur 100 parties, 98,48 de tellure et 1,52 d'hydrogène.

On avait dit que le tellure possédait encore un degré moins élevé de combinaison avec l'hydrogène, et que ce degré prenait naissance quand on exposait de l'eau chargée de gaz telluride hydrique, à l'action de l'air ou du gaz oxigène; il se forme alors un précipité brun clair, et l'hydrogène est oxidé. Ritter, qui le premier fit cette observation, regardait ce dépôt comme du tellurure d'hydrogène; mais Magnus a démontré que c'était du tellure dans son plus grand état de division, et qu'il ne renfermait point d'hydrogène. Le métal alors se précipite comme le soufre et le sélénium en pareille circonstance.

Sulfide tellurique. Le soufre et le tellure peuvent être fondus ensemble en toutes proportions. Très-peu de tellure rend le soufre rouge; l'addition d'une plus grande quantité lui donne une teinte plus foncée, et enfin noire. La seule combinaison en proportions définies que l'on connaisse, est le sulfide tellurique, que l'on obtient en décomposant l'oxide tellurique par le gaz sulfide hydrique. En faisant arriver ce gaz dans la dissolution d'un sel tellurique, on obtient un précipité qui est d'abord d'un brun clair, et devient peu à peu d'un brun foncé presque noir. A l'état sec, il est pulvérulent. Ce sulfide ne fond pas complètement quand on le chauffe, il se ramollit seulement et devient bulleux, et quand on augmente la chaleur, il commence à se décomposer:

il se sublime un soufre rougeâtre, qui se colore peu à peu en noir par du tellure, qui se sublime en même temps. Enfin, il ne reste que du tellure. Le sulfide tellurique se dissout dans la lessive bouillante de potasse caustique, et la colore en jaune foncé. L'ammoniaque caustique ne le dissout que quand il est encore humide et que l'alcali est très-concentré; l'ammoniaque étendue ne l'attaque, pour ainsi dire, point. Quand on le fait bouillir avec des sulfhydrates, ces derniers sont décomposés, et le sulfide hydrique en est chassé. Ces dissolutions renferment des sulfosels particuliers, appelés *sulfotellurates*. Quand on les expose à l'action de l'air, la sulfobase s'oxide, et le sulfide se rassemble à la surface du liquide, sous forme d'une pellicule métallique grise, qui devient de plus en plus épaisse. Cette pellicule n'est pas cristalline, et quand elle est sèche, elle ne conduit pas l'électricité.

Quand on mêle la dissolution d'un sel tellurique avec une dissolution de persulfure de potassium, il se forme un précipité jaune foncé, qui paraît être du *persulfure de tellure*. Mais, au bout de quelques instans, il se décompose, absolument comme le persulfure rouge de plomb, et devient noir, en se transformant en un mélange de sulfide tellurique et de soufre.

Les combinaisons du tellure avec le phosphore, le carbone, le bore et le silicium, ne sont pas connues.

Telluribases et tellurides. Le tellure se combine aisément avec les autres métaux, à l'égard desquels il se comporte, dans les combinaisons qu'ils forment ensemble, comme le soufre dans les sulfures. Les tellurures des métaux électropositifs sont appelés telluribases, et les combinaisons du tellure avec les métaux électronégatifs, tellurides. Ils se combinent entre eux, et de là résulte une classe particulière de sels, nommés *tellurisels*. La nature nous en offre quelques-uns dans les mines d'or de la Transylvanie, qui sont des telluraurates argentique et plombique.

Le tellure s'unit au *potassium*, suivant Davy, et le

mélange s'échauffe jusqu'au rouge pendant la combinaison, de même que quand le potassium ou un métal quelconque se combine avec le soufre. Davy a obtenu ce même composé, en chauffant, dans une cornue de verre, un mélange intime de 100 parties d'oxide tellurique, 20 de potasse et 10 de charbon. La masse fut réduite, et elle rougissait, dans la cornue, avant que la chaleur extérieure de celle-ci n'eût atteint le rouge. Le composé n'entre pas en fusion au-dessous de la chaleur rouge. S'il renferme une quantité suffisante de tellure, il se dissout totalement dans l'eau, sans le moindre dégagement de gaz, et la liqueur devient d'un rouge pourpre. S'il contient moins de tellure, l'alliage est gris, et se dissout en dégageant un peu d'hydrogène. Quand on abandonne cette dissolution à l'air, elle se couvre en quelques minutes d'une mince pellicule de tellure, qui augmente continuellement, jusqu'à ce qu'enfin tout le tellure se soit séparé. Si l'on verse de l'acide hydrochlorique dans la dissolution aqueuse du tellurure potassique, il se dégage du telluride hydrique avec effervescence. En faisant bouillir du tellure avec une dissolution concentrée de potasse caustique, on obtient une liqueur analogue, vineuse, qui donne un précipité, tant par le refroidissement que quand on l'étend d'eau, et qui ensuite ne contient plus de tellure. Pendant l'ébullition, il s'oxide un peu de tellure aux dépens de la potasse, et il se forme du tellurate potassique et du tellurure de potassium. Quand on verse de l'eau dans la liqueur, le potassium se convertit en potasse aux dépens de l'oxide, et le métal se précipite. En faisant fondre le tellure avec du cyanure ferroso-potassique anhydre, on obtient une masse homogène grise; quand on ajoute de l'eau à cette masse, le cyanure se dissout, et le tellure reste sous forme de poudre grise.

Tellurure aluminique. On l'obtient, d'après Woehler, quand on fait fondre du tellure avec de l'aluminium. La combinaison s'opère avec tant de violence que, lorsqu'on mêle les deux métaux à l'état de poudre, et qu'on

Digitized by Google

chauffe le mélange, il se produit un feu assez fort pour que la masse entière soit chassée hors du vase, comme un coup de feu. Pour éviter cet accident, il faut employer le tellure en morceaux. Le tellurure aluminique est une masse métallique noire, affaissée, cassante, qui répand à l'air une forte odeur de telluride hydrique, et dégage ce gaz avec violence quand on la met dans l'eau. Lorsqu'on le pose sur du papier, il s'entoure peu à peu d'un anneau de tellure métallique, dont la périphérie extérieure est brune : cet anneau est formé par la décomposition du telluride hydrique.

Tellurure glucique. Le tellure et le glucium se combinent sans dégagement de lumière : c'est une poudre grise, qui répand à l'air l'odeur du telluride hydrique, et dégage ce gaz avec violence dans l'eau pure.

Séléniure tellurique. On l'obtient en faisant fondre ensemble le tellure et le sélénium; la combinaison s'opère sans dégagement de lumière. Le composé qui en résulte jouit de l'éclat métallique, est très-fusible et volatil, de manière qu'on peut le distiller. Chauffé à l'air, il s'oxide, et forme des gouttes claires, transparentes, qui paraissent être du sélénite tellurique.

8. *Du tantale.*

Ce métal a été découvert, en 1802, par Ékeberg, qui l'a trouvé dans deux minéraux inconnus jusqu'alors, l'un de Finlande, qu'il appela *tantalite;* l'autre d'Ytterby en Roslagen, auquel il donna le nom d'*yttrotantalite.* Dans le tantalite, il est combiné à l'état d'acide avec les oxides ferreux et manganeux, et dans l'yttrotantalite avec l'yttria, l'oxide ferrique, l'oxide uranique et l'acide tungstique. Depuis on a trouvé ces minéraux près de Fahlun, et l'un d'eux, le tantalite, a été découvert aussi en Bavière et en Amérique. Quoi qu'il en soit, on les compte parmi les minéraux les plus rares. Ékeberg tira le nom de tantale de la propriété qu'a l'oxide de ce métal, de ne pas se dissoudre dans les acides, par

allusion à la fable de Tantale, qui, plongé dans l'eau jusqu'au menton, ne pouvait se désaltérer.

L'année d'avant, un chimiste anglais, Hatchett, avait découvert, dans un minéral de la Colombie, un métal particulier, qu'il appela *colombium*, et dont l'oxide avait les propriétés d'un acide, chassait l'acide carbonique de sa combinaison avec les alcalis, soit par la voie sèche, soit par la voie humide, et donnait au chalumeau avec le sel de phosphore un verre bleu, tirant sur le rouge; propriétés qui n'appartiennent point à l'oxide tantalique, mais qui dénotent la présence de l'acide tungstique. Wollaston a prouvé ensuite, par des essais sur le minéral examiné par Hatchett, que le colombium et le tantale sont le même métal; et comme le tungstène accompagne assez ordinairement le tantale, il est très-probable que l'acide colombique de Hatchett était un mélange d'acide tantalique et d'acide tungstique, quoiqu'on assure que Wollaston n'ait pas pu découvrir la présence du tungstène dans le colombite.

Le tantale est du nombre des corps dont le charbon ne peut point opérer la réduction complète. Ekeberg essaya de le réduire dans des creusets de charbon, et obtint ainsi une masse non métallique, d'un gris brun; les essais que j'ai faits, avec Gahn et Eggertz, m'ont conduit au même résultat. Nous pratiquâmes dans un creuset de charbon, un trou du diamètre d'un tuyau de plume, nous y tassâmes de l'acide tantalique calciné, et nous l'exposâmes ensuite dans un creuset de Hesse luté, pendant une heure et demie, à un très-violent feu de forge. Le contenu du creuset s'était affaissé en un corps de la forme du trou, et était devenu plus étroit et plus court; au-dehors il avait un faible éclat, tirant sur le jaune ou sur le rouge; en dedans il était sans brillant et d'un gris noir. Nous regardâmes cette substance comme du tantale, parce qu'elle était combustible, et qu'en la chauffant au contact de l'air, elle s'oxidait avec dégagement de lumière. Mais ayant essayé, plus

tard, de réduire le tantale au moyen du potassium, en ne servant pour cela d'un sel analogue à ceux qu'on emploie pour extraire le bore et le silicium, savoir, du fluorure tantalique et potassique, j'ai obtenu un corps doué de propriétés tout-à-fait différentes, et qui m'a paru être le véritable tantale.

Pour l'obtenir, il faut soumettre le fluorure à une douce chaleur, afin de le débarrasser de toute humidité, et le traiter ensuite par le potassium, comme je l'ai dit en parlant du silicium et du zirconium. Le tantale se réduit au rouge naissant avec dégagement de lumière, et, en traitant la masse par l'eau, le fluorure potassique se dissout, et le tantale reste sous forme d'une poudre noire, qu'on lave et qu'on sèche. Cette poudre ne peut pas être fondue à la température où le verre entre en fusion. Sous le brunissoir, elle prend de l'éclat métallique et une teinte gris de fer. Dans cet état, elle ne conduit presque pas l'électricité. Chauffée à l'air, elle prend feu bien au-dessous du rouge, et brûle sans flamme, mais avec beaucoup de vivacité, en se transformant en acide tantalique; il ne reste point de résidu non brûlé, comme il arrive au bore et au silicium. Les acides sulfurique, nitrique, hydrochlorique et l'eau régale ont si peu d'action sur lui, que, même après les avoir fait bouillir avec le métal en poudre, les alcalis en précipitent à peine des traces. L'acide hydrofluorique, au contraire, dissout le tantale, avec dégagement de gaz hydrogène, et en s'échauffant beaucoup; la dissolution s'opère plus rapidement encore dans un mélange d'acide hydrofluorique et d'acide nitrique. La potasse caustique ne dissout pas la poudre de tantale par la voie humide; mais quand on la fait fondre avec cet alcali, le métal s'oxide, tant aux dépens de l'eau contenue dans l'hydrate, qu'aux dépens de l'acide carbonique quand on emploie le carbonate.

Le tantale pulvérulent, réduit par le potassium, étant dépourvu de la propriété de conduire l'électricité, tandis que le sulfure tantalique en jouit, il me vint à

l'idée d'examiner la croûte jaunâtre, qui couvre la matière agglomérée, obtenue dans le creuset de charbon. Je trouvai alors que l'acide tantalique, comme l'acide chromique et comme l'acide titanique, n'est réduit qu'à la surface extrême, où il est en contact immédiat avec le charbon, et que cette croûte jaunâtre, d'un aspect légèrement métallique, était du tantale. Celui-ci conduit l'électricité aussi bien que tout autre métal, propriété que ne possède pas l'oxide gris qui se trouve sous cette croûte. (Pour faire ces essais avec facilité, il convient d'employer le multiplicateur électromagnétique.) Frotté avec une agate polie, il acquiert plus d'éclat; mais sa couleur tire sur le gris de fer. L'acide hydrofluorique le dissout avec dégagement de gaz hydrogène, et en laissant l'oxide tantalique qui s'y trouve mêlé.

Combinaisons du tantale avec l'oxigène. Le tantale a deux degrés d'oxidation, un oxide et un acide.

1° *Oxide tantalique.* On l'obtient en mettant, comme je viens de le dire, de l'acide tantalique dans un creuset de charbon, et l'exposant, pendant une heure et demie, à l'action du feu de forge. L'acide change alors d'aspect et s'affaisse en un corps cohérent, non métallique, qui est de l'oxide tantalique, à l'exception de la croûte très-mince de métal. L'oxide préparé par ce moyen est trop poreux pour qu'on puisse déterminer sa pesanteur spécifique. Il est d'un gris foncé, et lorsqu'on le frotte rudement avec le brunissoir ou avec de la sanguine, il prend un éclat semblable à celui du fer; la même chose arrive quand on le passe sur une pierre à aiguiser fine. Quand on l'humecte immédiatement après la préparation, il répand ordinairement une odeur de gaz hydrogène, semblable à celle qui se dégage du manganèse humide. Cette propriété ne semble pas lui appartenir, mais paraît provenir d'un petit reste de manganèse, métal qui entre dans la composition du tantalite, et dont le tantale ne paraît pas pouvoir être débarrassé totalement. L'oxide tantalique est réduit par la trituration en une poudre d'un brun

Digitized by Google

foncé, sans aucun brillant métallique; ses particules les plus déliées sont si dures, qu'elles raient le verre. Aucun acide ne le dissout, ni l'eau régale, ni l'acide hydrofluorique mêlé d'acide nitrique; mais quand on le fait fondre avec de l'hydrate potassique, il s'oxide, et se combine avec l'alcali. Il détone avec le nitre. Chauffé à l'air libre jusqu'au rouge naissant, il brûle lentement et se transforme en une poudre d'un gris clair, dont la couleur est inégale. Il ne peut pas être oxidé complètement de cette manière. Cet oxide se rencontre à Kimito, en Finlande, dans une espèce particulière de tantalite, qui se distingue des autres en ce que sa pesanteur spécifique est plus grande (savoir 7,9), et en ce qu'il donne, par la trituration, une poudre de couleur cannelle. L'oxide tantalique y est combiné avec de l'oxide ferreux et de l'oxide manganeux.

L'oxide tantalique est formé de 92,02 parties de métal et 7,98 d'oxigène, ou 100 parties de métal en absorbent 8,672 d'oxigène pour le produire.

2° *Acide tantalique.* Le meilleur moyen de se procurer cet acide, consiste à l'extraire du tantalite par le procédé suivant. On réduit le tantalite en poudre, et on le lave par suspension et décantation pour séparer la poudre la plus fine du reste. On mêle ensuite celle-ci avec six à huit fois son poids de bisulfate potassique, on introduit le mélange dans un creuset de platine, et on le chauffe jusqu'à ce qu'il soit à l'état de fusion rouge, qu'il coule comme une dissolution limpide, et qu'on n'aperçoive plus de poudre au fond du creuset. La masse étant refroidie, on la pulvérise bien, et on la fait bouillir avec de l'eau, jusqu'à ce que celle-ci ne dissolve plus rien. L'acide sulfurique libre du bisulfate dissout l'acide tantalique, ainsi que les bases avec lesquelles il était combiné; mais, en versant de l'eau sur la masse solidifiée, celle-ci dissout les sulfates potassique, ferrique et manganeux, tandis que l'acide tantalique reste. Cependant il n'est pas pur dans cet état. Il renferme une certaine quantité d'oxide ferrique, d'oxide stannique et d'a-

cide tungstique; les deux premiers accompagnent toujours les minerais de tantale, et le dernier y entre fort souvent. Pour enlever ces corps étrangers, on le lave et on le fait digérer avec du sulfhydrate ammonique, qui dissout l'acide tungstique, ainsi que l'oxide stannique, et convertit l'oxide ferrique en sulfure; en même temps l'acide tantalique, de blanc qu'il était, devient vert ou noir. On le lave avec de l'eau, légèrement chargée de sulfhydrate ammonique, afin que le fer ne puisse pas s'oxider; puis on verse dessus de l'acide hydrochlorique concentré, avec lequel on le fait bouillir, jusqu'à ce qu'il ait repris sa couleur blanche. On décante la liqueur acide, qui contient le fer, on lave l'acide tantalique à l'eau bouillante, jusqu'à ce que les eaux de lavages ne rougissent plus le papier de tournesol, et on le fait sécher. Dans cet état il a la propriété de rougir le papier de tournesol. Quand on le chauffe dans une cornue, il abandonne de l'eau pure, qui n'est nullement acide, et se convertit en acide tantalique anhydre; mais en même temps il perd la propriété de rougir le papier de tournesol. La pesanteur spécifique de l'acide calciné est de 6,5. L'acide aqueux renferme 11 $\frac{1}{2}$ pour cent d'eau. Les alcalis caustiques le dissolvent par la voie humide; mais il ne décompose les carbonates alcalins, avec lesquels on le chauffe, qu'à l'aide de la chaleur rouge. L'acide tantalique est dissous, en faible dose, par l'acide sulfurique concentré; l'eau le précipite de cette dissolution, mais le précipité retient avec opiniâtreté une certaine quantité d'acide sulfurique.

Ekeberg préparait l'acide tantalique en calcinant le tantalite avec la potasse caustique, traitant la masse fondue par l'eau, et précipitant l'acide de cette dissolution par l'acide hydrochlorique. Mais par ce moyen l'acide revient plus cher, on en obtient moins, et en outre il reste toujours en dissolution dans l'acide hydrochlorique, une certaine quantité d'acide tantalique qu'on retrouve, dans l'analyse des minéraux tantalifères par la potasse, mêlé avec tous les autres principes constituans du minéral,

à peu près comme il arrive pour l'acide silicique. De même que l'acide tantalique se dissout par la voie sèche, c'est-à-dire par la fusion, dans le sursulfate potassique, de même le suroxalate potassique le dissout par la voie humide, quand on le fait bouillir à l'état aqueux avec ce sel. La dissolution est incolore; les alcalis en précipitent l'acide tantalique. Si ce dernier contient de l'acide tungstique, la dissolution saturée se prend, par le refroidissement, en une gelée laiteuse, et si l'on y plonge un petit morceau de zinc ou d'étain, elle acquiert une teinte bleuâtre. Le surtartrate potassique dissout peu, ou ne dissout même point l'acide tantalique. Wollaston prétend qu'il est soluble dans les acides oxalique, tartrique et citrique. Je n'ai pas trouvé qu'il en fût ainsi : ces acides en prennent des quantités aussi faibles que les acides minéraux. Si l'on ajoute du cyanure ferroso-potassique à une dissolution d'acide tantalique dans le suroxalate potassique, on obtient un précipité jaune. L'infusion de noix de galle donne à cette dissolution une teinte orangée, et, quand on en ajoute davantage, il se forme un précipité de même couleur. Si l'on verse de l'infusion de noix de galle sur l'acide tantalique aqueux, il prend une teinte orangée, et la liqueur surnageante devient jaune. Les sulfhydrates précipitent l'acide tantalique en blanc, avec dégagement de gaz sulfide hydrique.

Souvent il arrive que l'acide tantalique aqueux, soumis à la calcination, produit le même phénomène de lumière que l'oxide chromique et la zircone. Après avoir été rougi, il est totalement insoluble par la voie humide, et il faut le faire fondre avec la potasse caustique ou avec le sursulfate potassique, pour lui rendre sa solubilité. Au chalumeau, il est dissous par le borax et le phosphate ammonico-sodique, et forme avec eux un verre transparent, qui devient opaque au flamber Si l'on ajoute plus d'acide, le verre devient d'un blanc d'émail en refroidissant.

L'acide tantalique est formé de 88,49 parties de me-

tal et 11,51 d'oxigène, ou de 100 du premier et de 13,007 du second; d'où résulte qu'il renferme une fois et demie autant d'oxigène que l'oxide.

Sulfure tantalique. La préparation de ce composé est difficile, l'acide tantalique n'étant décomposé à la chaleur rouge, ni par le soufre, ni par le sulfide hydrique, ni par le cinabre. Le sulfure de potassium ne le décompose non plus, ni par la voie humide, ni par la voie sèche. Mais si l'on chauffe le tantale jusqu'au rouge naissant dans du soufre gazeux, il s'enflamme, brûle et se convertit en sulfure. Henri Rose, qui, le premier, a obtenu ce composé, le prépara en chauffant l'acide tantalique jusqu'au rouge blanc, dans un tube de porcelaine, et faisant passer dessus du sulfide carbonique. C'est effectivement la meilleure méthode pour obtenir ce sulfure, ainsi que ceux de chrôme et de titane. L'opération est fort simple. On place le tube qui contient l'acide, dans un fourneau convenable; à l'une de ses extrémités, on adapte, au moyen d'un bouchon, une petite cornue, faite avec un morceau de tube de baromètre, dont on a soufflé en boule l'un des bouts, qu'on recourbe ensuite. Cette cornue renferme le sulfide carbonique, et si le tube est disposé de façon que la boule de la cornue se trouve à 4 ou 5 pouces de distance de la paroi du fourneau, la chaleur rayonnante de ce dernier suffit pour réduire le sulfide carbonique avec lenteur et uniformité, à l'état de gaz. L'autre extrémité du tube de porcelaine est munie d'un tube de verre, qui plonge dans l'eau. Pendant l'opération, le sulfide carbonique se décompose, de sorte que le carbone se transforme en gaz oxide carbonique, et qu'une partie de soufre devient libre, tandis que l'autre se combine avec le métal; mais en même temps il passe beaucoup de sulfide carbonique sans être décomposé. Tout l'acide est converti en sulfure, quand le gaz, qui arrive par le tube dans l'eau, se condense en sulfide carbonique. On enlève alors le tube de verre, on ferme bien celui de porcelaine avec un bouchon de liége, on retire les

Digitized by

charbons du fourneau, et on laisse refroidir l'appareil. Le sulfure tantalique forme une masse grise, grenue, pulvérulente, ayant l'éclat métallique et l'aspect cristallin. Il ressemble beaucoup à la poudre de plombagine. On peut le réduire par la compression en une masse cohérente, qui possède encore plus de brillant. Il est doux au toucher, et bon conducteur de l'électricité. Chauffé à l'air, il ne s'enflamme qu'au rouge naissant, et le soufre brûle avec une flamme bleue. La cause en est que le tantale seul s'oxide, tandis que le soufre s'échappe à l'état de gaz, et s'enflamme. Le produit de la combustion est de l'acide tantalique, retenant une portion d'acide sulfurique avec tant d'opiniâtreté, qu'on ne peut l'en priver par la simple action de la chaleur rouge; mais l'acide sulfurique s'échappe, quand on opère la calcination dans un creuset, dans lequel on pose, quand il est rouge, un morceau de carbonate ammonique pur, à côté de l'acide, et qu'on le couvre ensuite. Il se forme alors dans le creuset une atmosphère de carbonate ammonique, dans laquelle l'acide sulfurique se volatilise.

Soumis pendant long-temps à l'action du gaz chlore, le sulfure tantalique se combine avec lui, et s'échauffe sans application de chaleur extérieure. A l'aide de la chaleur, la combinaison s'opère encore plus promptement; il se forme du chlorure de soufre et du chlorure de tantale, qui ne se mêlent pas, et restent séparés. Les acides nitrique, sulfurique, hydrochlorique et hydrofluorique n'attaquent pas le sulfure tantalique, et si, par leur influence, il se dégage une légère odeur de sulfide hydrique, cela tient seulement à la présence de sulfures métalliques étrangers. L'eau régale l'oxide par l'ébullition, et dissout de l'acide sulfurique, et une petite quantité d'acide tantalique. Un mélange d'acide hydrofluorique et d'acide nitrique le dissout, en laissant un résidu de soufre. La potasse caustique n'attaque pas le sulfure tantalique par la voie humide; mais lorsqu'on les fait fondre ensemble, on obtient, même à une très-douce chaleur, une masse d'un jaune orange, qui conserve cette couleur après le refroidisse-

ment. Vus par transparence, ses bords minces paraissent d'un bleu verdâtre foncé. Quand on verse de l'eau sur cette masse, elle noircit de suite, l'eau dissout la potasse caustique (sans prendre la moindre saveur hépatique, si l'air a été convenablement exclu pendant la fusion), et il reste une poudre noire, qui est du sulfure tantalique reproduit par la voie humide. En effet, il se forme, pendant la fusion, du tantalate potassique et du sulfotantalate potassique que l'eau décompose, et ramène à l'état de potasse et de sulfure tantalique. Le sulfure, qui s'est reproduit, s'oxide en peu d'heures et devient blanc, s'il n'est pas couvert d'une couche de liquide assez épaisse pour empêcher l'accès de l'air.

On ne connaît pas de combinaison du tantale avec l'hydrogène, le phosphore, le carbone, le bore et le silicium.

Chlorure tantalique. Quand on chauffe le tantale dans du gaz chlore pur, il s'enflamme et brûle avec vivacité; le chlorure qui en résulte est un gaz jaune, dont la couleur ressemble à celle du chlore, et qui se condense sur les parties moins chaudes de l'appareil, en donnant naissance à une substance blanche, tirant un peu sur le jaune, farineuse, et nullement cristalline. Quand on humecte cette substance avec de l'eau, elle produit un sifflement, comme si l'on versait de l'eau sur un fer rouge, et s'échauffe; il se forme de l'acide tantalique, et de l'acide hydrochlorique se dissout dans l'eau, en même temps qu'un peu d'acide tantalique, qui se dépose dans un état de translucidité, quand on évapore la liqueur. La couleur jaunâtre du composé ne paraît pas tenir à la présence du fer; car, en l'humectant avec une dissolution de cyanure ferroso-potassique, elle devient jaune, et non verdâtre ou bleuâtre.

Fluorure tantalique. On l'obtient en traitant l'acide tantalique par l'acide hydrofluorique. L'acide tantalique qui a été rougi, ne se dissout pas dans l'acide hydrofluorique, mais il s'y délite, et s'empare d'une certaine quantité de fluor. L'acide tantalique aqueux, au contraire,

se dissout complètement dans l'acide hydrofluorique, et s'il contient en mélange de la poudre de tantalite, qui n'a pas été décomposée, celle-ci reste, sans être attaquée par l'acide hydrofluorique. Le fluorure tantalique se dissout dans l'eau, sans la colorer. Abandonnée à l'évaporation spontanée, la dissolution se concentre jusqu'à un certain point et s'y maintient. En l'évaporant à + 30 degrés, elle se concentre encore davantage, et l'on finit par obtenir des cristaux qui se dissolvent dans l'eau, sans résidu, et qui paraissent être une combinaison d'acide hydrofluorique avec du fluorure tantalique, c'est-à-dire de l'acide *hydrofluotantalique*. Ces cristaux s'effleurissent à l'air, en perdant une partie de leur acide, et alors ils ne sont plus complètement solubles dans l'eau. En évaporant la dissolution acide, à une douce chaleur, jusqu'à siccité, on obtient une masse d'un blanc d'émail, sans aucune apparence cristalline. Elle est identique, par sa nature, avec les cristaux effleuris, et paraît être du fluorure tantalique, que l'eau décompose en acide hydrofluotantalique, qui se dissout, et en acide tantalique, qui reste. Mais ce dernier retient en combinaison une certaine quantité de fluorure tantalique, dans une proportion qui n'est pas encore connue. Le fluorure tantalique n'est, ni décomposé, ni volatilisé par l'action de la chaleur rouge, et il faut l'exposer pendant long-temps à une atmosphère d'ammoniaque, pour qu'il abandonne tout son fluor. L'acide hydrofluotantalique donne naissance à des sels doubles particuliers, qui supportent la chaleur rouge sans être décomposés, mais qui, lorsqu'on redissout leurs cristaux dans l'eau, subissent ordinairement une décomposition telle, que la liqueur devient acide, et qu'il se dépose un sel double insoluble, contenant moins de fluor et plus d'acide tantalique.

Alliages du tantale. On connaît peu de combinaisons du tantale avec d'autres métaux. On parvient à le réduire, par le charbon, en combinaison avec le fer et le manganèse, et peut-être avec d'autres métaux encore.

Quand on traite son alliage avec le fer ou le manganèse par l'acide hydrochlorique, le tantale reste sans se dissoudre, et se sépare, à mesure que l'autre métal se dissout, sous forme d'une poudre noire, qui contient probablement du charbon.

9. *Du titane.*

Ce métal se rencontre dans les terrains primitifs et dans les terrains volcaniques; le titane oxidé constitue plusieurs espèces de minéraux, savoir : le rutile, l'anatase, le ménachanite, le nigrine, l'isérine, etc. On le trouve dans plusieurs pays de l'Europe, entre autres en Suède, par exemple, à Kæringbricka dans le Westmanland, où l'oxide titanique est presque pur et accidentellement mêlé avec de l'oxide chromique. A Égersund, en Norwége, il forme, à l'état de titanate ferreux, une couche très-puissante.

Le titane a été découvert, en 1791, par un ecclésiastique, W. Grégor, lorsqu'il examina un sable noir de Ménachan, semblable à de la poudre à tirer; il appela ce minéral *ménachanite*, et le corps nouveau *ménachin*. Quand, en 1794, Klaproth examina le rutil (titane oxidé), il trouva que ce minéral contenait un oxide métallique inconnu, et donna le nom de *titane* à son radical. Plus tard on reconnut, par un examen plus approfondi du travail de Grégor, que le nouveau métal de Klaproth était identique avec le ménachin.

Pour obtenir du titane métallique, il faut mêler l'acide titanique avec un sixième de poudre de charbon, introduire le mélange dans un creuset, et le couvrir de verre pilé; après quoi on lute le creuset comme de coutume, et on l'expose à la plus forte chaleur qu'on puisse produire. Le titane réduit est excessivement difficile à fondre; on l'obtient presque toujours sous forme d'une masse cristalline, brillante, et d'un rouge cuivré. Il est extraordinairement dur, raie le verre, l'acier, même l'agate; il ne se dissout dans aucun acide, à l'exception de l'acide hydrofluorique mêlé avec l'acide ni-

trique, et ne s'oxide au feu qu'au moyen du nitre; l'oxidation a lieu très-lentement et sans détonation, pendant que le gaz oxide nitrique se dégage de la masse fondue avec effervescence.

Nos connaissances sur ce corps ont été enrichies par un hasard. Pendant le cours de l'année 1822, on trouva, dans l'usine de fer de Merthyr-Tydwill, en Angleterre, au milieu des scories ferrugineuses rassemblées dans le cendrier d'un haut-fourneau, de petits cristaux cubiques, rouges et brillans, que l'on prit d'abord pour du sulfure de fer, jusqu'à ce que Wollaston reconnut qu'ils étaient du titane métallique pur. Ces cristaux gisaient dans un silicate ferreux fondu, rempli de cavités bulleuses, dont ils tapissaient les parois intérieures. Ils étaient très-petits, et formaient des cubes réguliers, dont les plus gros n'avaient que $\frac{1}{10}$ de pouce cube. Quelques-uns offraient des échancrures, comme si des fragmens cubiques s'en étaient détachés, ainsi qu'on le voit souvent sur le sel marin. Ils rayaient très-sensiblement l'agate. Leur pesanteur spécifique était de 5,3. Traités au chalumeau, ils étaient parfaitement infusibles, et perdaient seulement un peu de leur brillant, que le borax leur rendait, en dissolvant ce qui avait été oxidé. Ni le borax, ni les carbonates alcalins n'attaquent les cristaux. Depuis on a retrouvé ces cristaux de titane dans d'autres hauts fournaux, parmi les scories du cendrier.

Récemment Henri Rose a découvert une méthode pour obtenir le titane métallique, à laquelle on ne s'attendait pas. A l'aide d'un appareil convenable, on fait arriver du gaz ammoniaque sec dans du chloride titanique anhydre, jusqu'à ce que celui-ci en soit saturé, et on chauffe la masse saline et solide qui s'est formée, jusqu'à ce qu'elle se volatilise. Une partie du sel se sublime, tandis qu'une autre est décomposée; du gaz acide hydrochlorique et du gaz nitrogène se dégagent, et il reste du titane métallique. Celui-ci est d'un rouge cuivré, brillant, surtout du côté qui regarde le verre. Dans cet état, et n'ayant point été exposé à une haute température, il est combustible à l'air, et soluble dans

Digitized by Google

l'eau régale; il ressemble sous ce rapport au silicium, qui perd, par une forte chaleur, tant sa combustibilité à l'air, que sa solubilité dans l'acide hydrofluorique.

Combinaisons du titane avec l'oxigène. Henri Rose a dernièrement soumis ces combinaisons à un examen approfondi : il a fait voir que le plus haut degré d'oxidation du métal, bien loin d'être une base salifiable, comme on l'avait admis jusqu'alors, possède toutes les propriétés d'un acide, et mérite, pour cette raison, le nom d'*acide titanique*. Le titane a encore un autre degré d'oxidation, ayant beaucoup d'analogie avec l'oxide molybdique et l'oxide tungstique, ou plus encore avec l'oxide tantalique, mais qu'on ne connaît pas encore si bien que l'acide.

1° *Oxide titanique.* On l'obtient en mettant de l'acide titanique, sans le mêler préalablement avec du charbon en poudre, dans un creuset de charbon, muni d'une petite cavité pour le recevoir, et l'exposant à la chaleur nécessaire pour le réduire. On obtient de cette manière une masse, revêtue d'une croûte brillante, cristalline, de couleur rouge cuivrée; cette croûte est du titane métallique, et renferme dans son intérieur de l'oxide noir, susceptible de prendre, par une forte pression, une couleur gris de fer, légèrement brillante. Cet oxide est insoluble dans tous les acides, même dans un mélange d'acide hydrofluorique et d'acide nitrique. Quand on le fait chauffer, revêtu de sa croûte métallique, dans l'acide nitrique, il semble que le métal se dissolve; car, avant même que l'acide entre en ébullition, il s'opère à la surface du titane un dégagement abondant de gaz, tellement semblable à celui qui accompagnerait la dissolution, que j'ai cru long-temps qu'il se dissolvait. Mais, après une ébullition prolongée, le métal n'a subi aucune altération, et l'acide n'en a rien dissous. La cause de ce phénomène est que le métal présente une infinité de petits cristaux, et que les vapeurs d'acide se dégagent beaucoup plus facilement des pointes de ces cristaux, que de la surface lisse du verre, ou de la surface terreuse de l'oxide.

Ce corps noir ne s'oxide que très-difficilement quand on le fait rougir pendant long-temps à l'air libre, et à peine parvient-on à l'oxider en l'exposant avec du nitre à la chaleur rouge. Quand on le traite au chalumeau, par le phosphate ammonico-sodique, il se dissout, sans effervescence, et se convertit en un verre noir, rouge foncé, ou couleur d'hyacinthe, sans aucun signe de réduction de l'acide phosphorique. Comme on obtient un verre de même couleur, quand on dissout l'acide titanique dans le phosphate ammonico-sodique, et qu'on expose la boule fondue au feu de réduction, on est fondé à regarder cette masse noire comme de l'oxide titanique, dont la formation, par la voie sèche, tient à ce que l'oxide titanique n'a été en contact avec le charbon qu'à la surface extérieure, de manière que c'est seulement là qu'il se réduit complètement. On l'obtient par la voie humide, en plongeant un morceau de zinc, de fer ou d'étain dans une dissolution d'acide titanique dans l'acide hydrochlorique. La liqueur prend, après quelque temps, une couleur purpurine claire, et le zinc finit par précipiter la totalité de l'oxide titanique, dont la teinte est purpurine foncée. Mais, dans cet état, il est si altérable, qu'on ne peut le laver sur un filtre, et que, lors même qu'on le laisse dans la liqueur, du sein de laquelle on l'a précipité, il s'oxide peu à peu, et redevient blanc, quoiqu'il soit à l'abri du contact de l'air. Il se dégage alors des bulles d'air, qui paraissent être du gaz hydrogène.

On trouve dans le règne minéral un oxide de titane, cristallisé en octaèdres allongés, et connu sous le nom de *titane anatase*, ou bien sous celui d'*oisanite*, tiré de l'endroit où on l'a trouvé pour la première fois. Sa forme cristalline s'éloigne tellement de celle du rutile, qu'on l'a d'abord regardé comme un corps différent de ce dernier. Le titane anatase a le même éclat métallique gris que l'oxide titanique préparé par la voie sèche; et quand il est transparent, il a souvent une couleur purpurine foncée, comme l'oxide préparé par la voie humide. Cependant j'en ai aussi vu qui était jaunâtre, regardé

par transparence. Il serait possible que ce fût de l'oxide titanique natif pur. Malheureusement ce minéral est si rare, qu'on ne peut pas espérer, du moins quant à présent, d'en obtenir une quantité suffisante pour l'analyse.

2° *Acide titanique.* On le rencontre dans la nature à l'état cristallisé. Les minéralogistes l'appellent *titane oxidé* ou *rutile.* Les cristaux forment des prismes droits à quatre pans et striés; ils renferment une petite quantité de titanate ferreux et manganeux, qui leur donne une couleur brunâtre. Quelquefois ils contiennent aussi un peu d'oxide stannique. Leur pesanteur spécifique est de 3,82; ils raient le verre, mais sont rayés par l'acide silicique cristallisé. Pour en extraire l'acide titanique pur, on procède comme il suit. On réduit le rutile à l'état de poudre très-fine, on sépare, par le lavage à grande eau, les parties les plus fines, et on les mêle avec trois parties de carbonate potassique. On fait fondre le mélange dans un creuset de platine, on lessive la masse avec de l'eau, qui s'empare de l'alcali en excès, et laisse du surtitanate potassique. On filtre la liqueur, et on lave le résidu; dès que les eaux de lavage commencent à passer troubles, on retire le surtitanate du filtre, et on le dissout dans l'acide hydrochlorique concentré. La dissolution est étendue d'eau, puis soumise à l'ébullition; la majeure partie de l'acide titanique se précipite, tandis que les oxides ferreux et manganeux restent dans la dissolution. L'acide titanique, que ces oxides retiennent en combinaison, peut en être séparé, en chassant l'acide hydrochlorique par l'évaporation. L'acide titanique précipité est lavé avec de l'eau, et quand il commence à traverser le filtre sous forme laiteuse, on ajoute de l'acide hydrochlorique à l'eau destinée au lavage. L'acide titanique obtenu de cette manière, contient encore de l'oxide ferreux et de l'oxide manganeux que l'on enlève, soit par des ébullitions réitérées avec l'acide hydrochlorique, soit (et c'est le meilleur moyen) en faisant digérer l'acide titanique avec du sulfhydrate ammonique. Le sulfhydrate lui enlève l'oxide stannique, qui altère fréquemment sa

Digitized by Google

pureté, et réduit les oxides ferreux et manganeux à l'état de sulfures, faciles à dissoudre par l'acide hydrochlorique. L'acide titanique est ensuite bien lavé avec de l'eau chargée d'acide hydrochlorique.

Ainsi purifié, il est blanc, et conserve cette couleur après la calcination, quoiqu'il paraisse d'un jaune citron, tant qu'il est chaud.

Pour extraire l'acide titanique du titanate ferreux, qui est la mine la plus répandue de ce métal, Rose a donné le procédé suivant. On triture ce minéral, on le lave à grande eau, pour l'avoir à l'état de poudre très-fine; on mêle exactement cette poudre avec du soufre, et on chauffe le mélange peu à peu, jusqu'au rouge, dans un vase fermé. Il se forme, aux dépens de l'oxide ferreux, de l'acide sulfureux et du sulfure de fer, et il est facile d'enlever ce dernier à l'aide de l'acide hydrochlorique. On lave bien l'acide titanique qui reste, on le sèche, et on le fait fortement rougir dans un courant de gaz sulfide hydrique. Par ce moyen, les dernières traces d'oxide ferreux sont transformées en sulfure de fer, et peuvent être extraites complètement par la digestion avec de l'acide hydrochlorique; alors l'acide titanique reste pur.

L'acide titanique, une fois dissous, peut être débarrassé du fer au moyen de l'acide tartrique et de l'hydrosulfate ammonique, d'après le procédé indiqué, p. 386, à l'article Zircone.

Laugier prescrit de dissoudre dans l'acide hydrochlorique la masse provenant de la fusion du rutile avec la potasse, et de précipiter l'acide titanique par l'acide oxalique ou l'oxalate ammonique; mais quand on le prépare par ce procédé, il contient toujours un peu de fer, et après avoir été rougi, il conserve après le refroidissement une couleur jaunâtre.

L'acide titanique obtenu comme nous venons de le dire, est une poudre blanche, insipide, infusible, qui devient d'un beau jaune, quand on la fait chauffer, et perd cette couleur pendant le refroidissement. L'acide

Digitized by Google

titanique, mis dans l'infusion de tournesol, rougit la portion de liqueur qu'il absorbe, même quand auparavant on l'a exposé à la chaleur rouge. Mais, après avoir été rougi, il est insoluble par la voie humide. Il existe trois moyens pour lui rendre sa solubilité. 1° On le fait fondre avec du carbonate potassique. 2° On le réduit en poudre très-fine, et on le fait digérer avec de l'acide sulfurique concentré, à une température qui suffit pour évaporer peu à peu l'acide sulfurique excédant. 3° On le mêle avec du charbon en poudre, et on fait rougir le mélange dans un courant de chlore gazeux; il se forme du chlorure titanique liquide, qu'on étend ensuite d'eau. L'acide titanique est précipité par l'ammoniaque de ses dissolutions dans les acides. Le précipité est blanc, gélatineux, très-soluble dans les acides, et soluble aussi, en petite quantité, dans les carbonates alcalins, sans que, dans ce dernier cas, il y ait dégagement d'acide carbonique. La dissolution dans les carbonates alcalins ne devient complète, qu'en faisant tomber goutte à goutte la solution d'un sel titanique dans la solution d'un carbonate alcalin, avec la précaution d'attendre, chaque fois, que le précipité se soit redissous, avant de verser une nouvelle portion du sel titanique. Quand l'acide est précipité depuis quelque temps, il a perdu en grande partie sa solubilité. Il est précipité de sa dissolution dans le carbonate ammonique par une ébullition prolongée. Pour l'extraire de sa dissolution dans le carbonate potassique et sodique, il faut ajouter du sel ammoniac à la liqueur, puis la faire bouillir.

Suivant la remarque de Rose, l'acide titanique est isomorphe avec l'oxide stannique, c'est-à-dire qu'il a la même forme cristalline; il paraît aussi imiter cet oxide, en ce qu'il peut exister sous deux modifications, quoique moins distinctes que celles de l'oxide stannique. Sous l'une de ces modifications, il est précipité par la potasse de ses dissolutions acides. Sous cette même modification, il est à l'état aqueux; mais ce n'est pas là ce qui constitue la différence principale. Quand on

chauffe lentement l'acide sec, il perd d'abord l'eau combinée, et si ensuite on élève tout-à-coup la chaleur jusqu'au rouge, il produit le même phénomène de lumière que la zircone, l'oxide chromique, etc. Alors l'acide a passé à l'autre modification. Mais ce n'est pas seulement par la calcination qu'il y arrive; car il suffit de faire bouillir long-temps des dissolutions étendues de chloride ou de sulfate titaniques, pour que l'acide s'en précipite complètement sous cette deuxième modification, et qu'il soit dès-lors parfaitement insoluble par la voie humide dans des liqueurs aqueuses. Quand on fait rougir l'acide titanique avec de l'alcali, qu'on lessive la masse avec de l'eau pour extraire l'alcali qui se dissout, accompagné de très-peu d'acide titanique, et qu'on fait bouillir avec de l'acide hydrochlorique la poudre blanche qui reste : l'acide titanique qu'on obtient se trouve aussi sous cette deuxième modification. Dans cet état, il se distingue, en ce que, quand on essaie de le laver sur un filtre, la liqueur qui passe est claire, tant qu'elle contient un sel en dissolution; mais que si l'on verse ensuite de l'eau pure sur le filtre, l'acide titanique se convertit avec elle en une espèce de lait ou d'émulsion, qui traverse le papier, de sorte qu'à la fin il ne reste plus rien sur le filtre. Dans ce cas, on lave l'acide avec une dissolution étendue de sel ammoniac, puis on chasse le sel ammoniac par la calcination. Dans les combinaisons de l'acide titanique que l'on rencontre dans le règne minéral, cet acide se trouve aussi sous les deux modifications; car il en est qui se dissolvent totalement dans l'acide hydrochlorique, tandis que d'autres sont seulement décomposées, et l'acide titanique reste sans se dissoudre.

Dans les analyses de minéraux, l'acide titanique a été quelquefois confondu avec la zircone, qui a effectivement beaucoup d'analogie avec lui. Cependant l'acide titanique en diffère par la propriété qu'il possède, de donner avec le borax et le phosphate ammonico-sodique, à la flamme extérieure du chalumeau, un verre jaune ou

incolore qui, exposé à un bon feu de réduction, prend une couleur purpurine foncée, ou devient, suivant la quantité d'oxide qui se forme, d'un brun noirâtre foncé ou tout-à-fait noir. Lorsqu'une portion d'acide non réduit se trouve, dans le verre, mêlée avec l'oxide, la perle de verre a quelquefois une couleur bleue émaillée, plus ou moins claire. Quoique, d'après cela, il ne soit pas difficile de décider quel est celui de ces deux corps sur lequel on opère isolément, il est cependant impossible, quand on les rencontre ensemble (comme, par exemple, dans le titanate zirconique natif), de les séparer, de manière à pouvoir déterminer avec précision leurs quantités respectives. En effet, tous deux sont également solubles dans le carbonate potassique. Les dissolutions de zircone sont précipitées par le sulfate potassique, tandis que celles d'acide titanique ne le sont point, surtout quand elles contiennent un excès d'acide; mais, quand on verse du sulfate potassique dans une dissolution qui renferme ces deux corps, il se précipite du titanate de zircone. Le sulfate zirconique n'est pas précipité par l'ébullition, tandis que le sulfate d'acide titanique l'est, quand la liqueur est suffisamment étendue; mais, lorsque les deux dissolutions sont mêlées, l'ébullition n'y fait naître qu'un faible précipité, ou même n'en produit point. Les dissolutions de zircone ne sont pas précipitées par le cyanure ferroso-potassique, qui précipite l'acide titanique en brun; mais il ne forme aucun précipité dans le mélange des deux liqueurs, et le sel zirconique redissout le cyanure ferroso-titanique, précipité d'avance, de manière à former avec lui une dissolution brune. En faisant bouillir la liqueur, il se dégage de l'acide hydrocyanique, et les deux corps se précipitent. L'infusion de noix de galle les précipite tous deux. Il est donc à désirer qu'on découvre un moyen de les séparer complètement.

Il a été très-difficile de déterminer la composition de l'acide titanique, et on est resté long-temps sans la connaître; mais Rose y est parvenu depuis peu. Il a

trouvé que, sur 100 parties, cet acide renferme 60,28 parties de titane et 39,72 d'oxigène. Sa capacité de saturation est, dans la plupart des cas, de 19,86, c'est-à-dire égale à la moitié de la quantité d'oxigène qu'il renferme. Cependant il paraît se combiner, comme l'acide silicique, en plusieurs proportions, avec les bases salifiables, et dans ces composés la différence entre les sursels, les sels neutres et les soussels est peu sensible, à cause de la faible affinité de l'acide pour les bases. Jusqu'à présent les titanates sont peu connus.

L'acide titanique a la propriété, dont jouissent en général les acides faibles, de se combiner avec des acides forts, de leur servir de base, et de donner ainsi naissance à une classe particulière d'oxisels, qu'on peut nommer *sels titaniques*. Cependant, il se combine avec peu d'acides en une aussi grande proportion que les oxides électropositifs, et il est rare qu'il forme avec les acides des composés correspondans aux sels neutres.

L'acide titanique est employé dans les manufactures de porcelaine pour colorer la porcelaine en jaune.

Sulfure titanique. Ce composé a été découvert par Rose, qui l'obtint en faisant passer des vapeurs de sulfide carbonique sur de l'acide titanique contenu dans un tube de porcelaine chauffé au rouge blanc. L'opération a été décrite, page 530, à l'article du sulfure tantalique; il faut une chaleur intense et soutenue pour que la sulfuration ait lieu. Le sulfure qui en résulte, se présente sous forme de grumeaux verts, qui acquièrent, par le moindre frottement, un éclat métallique jaune foncé, et qui, par suite de la grande division de leurs molécules, se laissent étendre sur la peau, comme de la poudre de talc, en formant un enduit doué du brillant métallique. Il est très-facile de griller ce sulfure, en le chauffant à l'air, et il se convertit alors en acide titanique. Les acides ne le dissolvent que difficilement. L'acide hydrochlorique en dégage du gaz sulfide hydrique. Quand on le fait bouillir avec l'eau régale, le soufre s'oxide et la ma-

Digitized by Google

jeure partie de l'acide titanique formé, reste sans se dissoudre; en opérant à froid, beaucoup d'acide se dissout. La potasse caustique le décompose; il se forme du surtitanate potassique, qui n'est point dissous, tandis que la liqueur contient du sulfure potassique. Il n'est point soluble dans les sulfhydrates alcalins, et on ne peut l'obtenir, ni par la voie humide au moyen de la précipitation par le gaz sulfide hydrique, ni par la voie sèche, en faisant fondre l'acide titanique avec le soufre et la potasse, quoiqu'on ait indiqué cette dernière méthode pour le produire. La dissolution aqueuse de la masse fondue qu'on obtient, dans ce cas, a bien une teinte verdâtre, et renferme du fer, quand il y en avait de mêlé avec l'acide, mais les acides n'en précipitent point de sulfure titanique.

Le sulfure titanique correspond par sa composition à l'acide titanique, et contient, selon Rose, 57 pour cent de soufre.

Phosphure de titane. On l'obtient, d'après Chenevix, en faisant fondre, à une très-forte chaleur, du phosphate titanique, mêlé avec de la poudre de charbon. Le composé a l'aspect métallique; il est blanc, cassant, grenu dans sa cassure.

Les combinaisons du titane avec les corps halogènes seront décrites à l'occasion des sels de titane. Il ne s'allie qu'avec un petit nombre de métaux, et ces alliages n'ont pas encore été étudiés.

FIN DU DEUXIÈME VOLUME.

TABLE DES MATIÈRES

CONTENUES DANS CE VOLUME.

I. Des oxacides et des oxides ..... Page 1
A. Des oxacides a radical simple 4
I. Des acides du soufre ..... *ibid.*
1. De l'acide sulfurique ..... *ibid.*
2. De l'acide hyposulfurique 21
3. De l'acide sulfureux 23
4. De l'acide hyposulfureux 29
II. Des acides et des oxides du nitrogène 31
1. De l'acide nitrique ..... *ibid.*
2. De l'acide nitreux 37
3. Du gaz oxide nitrique 42
4. Du gaz oxide nitreux 45
III. Des acides et des oxides du phosphore 51
1. De l'acide phosphorique ..... *ibid.*
2. De l'acide phosphoreux 57
3. De l'acide hypophosphoreux 61
4. Des oxides du phosphore 62
IV. Des acides et des oxides du chlore 63
1. De l'acide oxichlorique 65
2. De l'acide chlorique 68
3. De l'acide chloreux 70
4. De l'oxide chloreux 74
V. De l'acide bromique 76
VI. De l'acide iodique 77
VII. Des acides et des oxides du carbone 80
1. De l'acide carbonique ..... *ibid.*
2. De l'acide oxalique 90
3. Du gaz oxide carbonique 98
De l'oxichloride carbonique 100
De l'oxichloride carbosulfureux 102
VIII. De l'acide borique 104
IX. De l'acide silicique 106
B. Des oxacides a radical composé 110
1. De l'acide acétique 114
2. De l'acide tartrique 121
De l'acide pyrotartrique 124
3. De l'acide citrique 125
De l'acide pyrocitrique 128
4. De l'acide malique 129
Acides empyreumatiques de l'acide malique 133
5. De l'acide benzoïque 134

6. De l'acide gallique ..... PAGE 138
7. De l'acide mucique 142
De l'acide pyromucique 143
8. De l'acide formique 144
9. De l'acide succinique 147
10. Des acides du cyanogène 151
Acide cyaneux 152
Acide fulminique 155
Acide cyanique 160
II. DES HYDRACIDES 162
A. DES HYDRACIDES A RADICAL SIMPLE 165
1. De l'acide hydrochlorique ..... *ibid.*
Eau régale 172
2. De l'acide hydrobromique 174
3. De l'acide hydriodique 175
4. De l'acide hydrofluorique 179
Fluoride borique 186
Acide hydrofluoborique 189
Fluoride silicique 190
Acide hydrofluosilicique 192
Fluoride silicique et acide borique 196
Combinaisons de l'acide hydrofluorique avec d'autres acides. 197
5. Du sulfide hydrique ..... *ibid.*
Hypersulfure d'hydrogène 204
Sulfide carbohydrique 206
B. DES HYDRACIDES A RADICAL COMPOSÉ 208
1. De l'acide hydrocyanique ..... *ibid.*
2. De l'acide hydrosulfocyanique 215
Du sulfocyanogène 217
De l'acide hydrosulfocyanique hydrosulfuré 221
3. De l'acide hydrohypersulfocyanique 223
Cyanogène hydrosulfuré 225
DES MÉTAUX 228
Propriétés physiques ..... *ibid.*
Propriétés chimiques 235
Division des métaux 236
Combinaison des métaux avec l'oxigène 237
Réduction des métaux 240
Histoire de la théorie de la combustion 246
Combinaisons des métaux avec le soufre 252
Combinaisons des métaux avec les corps halogènes 258
Combinaisons des métaux avec le phosphore 259
Combinaisons des métaux avec le carbone 260
Combinaisons des métaux avec l'hydrogène ..... *ibid.*
État des métaux dans la nature, manière de les extraire de leurs minerais, et méthode d'éprouver la richesse de ceux-ci ... 264
I. DIVISION .....
MÉTAUX ÉLECTROPOSITIFS, DONT LES OXIDES FORMENT DES ALCALIS ET DES TERRES 270
1. DU POTASSIUM 273
Extraction ..... *ibid.*
Propriétés 282

Des oxides de potassium..... PAGE 285
Sousoxide de potassium..... ibid.
Potasse et hydrate potassique..... ibid.
Suroxide de potassium..... 296
Sulfures de potassium..... 297
Phosphure de potassium..... 307
Carbure de potassium..... 308
Borure de potassium..... 309
Siliciure de potassium..... ibid.
Alliages de potassium..... ibid.
2. DU SODIUM..... 311
État naturel, extraction, propriétés..... ibid.
Sousoxide de sodium..... 312
Soude et hydrate sodique..... ibid.
Suroxide de sodium..... 315
Sulfure sodique..... ibid.
Amalgame de sodium..... 316
3. DU LITHIUM..... ibid.
Lithine (hydrate lithique)..... 317
Sulfure lithique..... 320
4. DE L'AMMONIUM..... ibid.
Amalgame d'ammonium..... 321
Ammoniaque..... 324
Potassium ou sodium et ammoniaque..... 334
Considérations théoriques sur l'ammonium et l'ammoniaque. 338
Sulfures d'ammonium..... 344
5. DU BARIUM..... 346
Baryte et hydrate barytique..... 347
Suroxide de barium..... 351
Sulfures de barium..... 352
Phosphure de barium..... 353
6. DU STRONTIUM..... ibid.
Strontium et hydrate strontianique..... 354
Suroxide et hydrate du suroxide de strontium..... 355
Sulfures de strontium..... 356
7. DU CALCIUM..... ibid.
Chaux et hydrate calcique..... ibid.
Suroxide et hydrate du suroxide de calcium..... 361
Sulfures de calcium..... ibid.
Phosphure de calcium..... 362
8. DU MAGNÉSIUM..... 363
Magnésie et hydrate magnésique..... ibid.
Sulfure de magnésium..... 365
9. DE L'ALUMINIUM..... 366
Extraction et propriétés..... ibid.
Alumine et hydrate aluminique..... 369
Aluminates..... 372
Sulfure aluminique..... 374
Phosphure d'aluminium..... ibid.
10. DU GLUCIUM..... 375
Glucine et hydrate glucique..... 376
Sulfure glucique..... 378

Phosphure glucique ..... PAGE 378
11. DE L'YTTRIUM ..... ibid.
Yttria et hydrate yttrique 379
Sulfure yttrique 382
Phosphure yttrique ..... ibid.
12. DU ZIRCONIUM ..... ibid.
Zircone et hydrate zirconique 385
Sulfure de zirconium 390
Carbure de zirconium ..... ibid.
13. DU THORIUM ..... ibid.
Thorine et hydrate thorique 392
Sulfure thorique 395
Phosphure thorique 396
II. DIVISION .....
DES MÉTAUX ÉLECTRONÉGATIFS QUI FORMENT DE PRÉFÉRENCE DES ACIDES AVEC L'OXIGÈNE 397
1. DU SÉLÉNIUM ..... ibid.
État naturel, extraction ..... ibid.
Propriétés 401
Combinaisons du sélénium avec l'oxigène 404
Oxide sélénique ..... ibid.
Acide sélénieux 405
Acide sélénique 410
Sélénide hydrique 412
Sulfure de sélénium 415
Séléniures de phosphore 417
Chlorures de sélénium 418
Bromure de sélénium 419
Sélénide carbonique ..... ibid.
Sélénibases et sélénides ..... ibid.
Séléniures de potassium 420
Séléniures d'ammonium 422
Séleniure de calcium 423
Séléniures aluminique, glucique, yttrique et séléniures des autres terres 424
Combinaisons du sélénium avec les corps gras 425
Le sélénium est-il un métal? ..... ibid.
2. DE L'ARSENIC 426
État métallique, extraction, propriétés ..... ibid.
Combinaisons de l'arsenic avec l'oxigène 427
Sousoxide arsenique ..... ibid.
Acide arsénieux 428
Acide arsenique 431
Arséniures d'hydrogène 433
Sulfures d'arsenic 437
Phosphure d'arsenic 441
Chlorure d'arsenic ..... ibid.
Chloride arsénieux ..... ibid.
Bromide arsénieux 442
Iodide arsénieux ..... ibid.
Fluoride arsénieux 443
Séléniure d'arsenic ..... ibid.

Arséniures métalliques (arséniures de potassium, de sodium, d'aluminium et de glucium) ..... PAGE 443
Empoisonnemens par l'arsenic 445
3. DU CHRÔME 453
État naturel, extraction, propriétés ..... *ibid.*
Combinaisons du chrôme avec l'oxigène 455
Oxide chromique ..... *ibid.*
Oxide suschromique 456
Acide chromique 458
Sulfures de chrôme 463
Phosphure de chrôme 465
4. DU MOLYBDÈNE ..... *ibid.*
État naturel, extraction, propriétés 468
Combinaisons de l'oxigène avec le molybdène 469
Oxide et hydrate molybdeux 470
Oxide et hydrate molybdique 472
Acide molybdique 476
Oxide bleu de molybdène (molybdate molybdique) 477
Sulfures de molybdène 482
5. DU TUNGSTÈNE 483
État naturel, extraction, propriétés ..... *ibid.*
Combinaisons du tungstène avec l'oxigène 484
Oxide tungstique ..... *ibid.*
Acide tungstique 486
Sulfures de tungstène 489
Chlorures de tungstène 491
Fluoride tungstique 492
6. DE L'ANTIMOINE 493
État naturel, extraction, propriétés ..... *ibid.*
Combinaisons de l'antimoine avec l'oxigène 495
Oxide antimonique 496
Acide antimonieux 497
Acide antimonique 498
Sulfures d'antimoine 500
Kermès minéral 501
Phosphure d'antimoine 513
Combinaisons de l'antimoine avec les métaux ..... *ibid.*
7. DU TELLURE 516
État naturel, extraction, propriétés 516
Oxide tellurique 518
Telluride hydrique 519
Sulfide tellurique, persulfure de tellure 520
Telluribases et tellurides 521
Tellurures métalliques ..... *ibid.*
8. DU TANTALE 523
État naturel, extraction, propriétés ..... *ibid.*
Combinaisons du tantale avec l'oxigène 526
Oxide tantalique ..... *ibid.*
Acide tantalique 527
Sulfure tantalique 530
Chlorure tantalique 532
Fluorure tantalique ..... *ibid.*

Alliages du tantale..... PAGE 533
9. DU TITANE..... 534
État naturel, extraction, propriétés..... *ibid.*
Combinaisons du titane avec l'oxigène..... 536
Oxide titanique..... *ibid.*
Acide titanique..... 538
Sulfure titanique..... 543
Phosphure de titane..... 544

FIN DE LA TABLE.

CHANGEMENS ET CORRECTIONS

DU SECOND VOLUME.

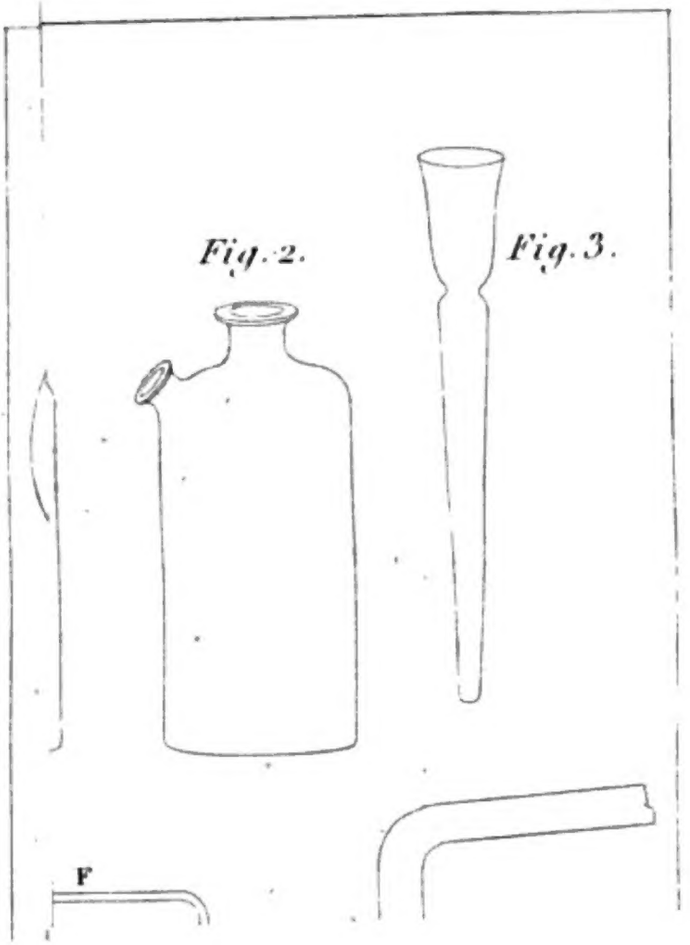
Page 60, lig. 17, un, *lisez* à un.
— 74, lig. 24, *chloreux*, *lisez chloreux* (1).
— 84, lig. 19, pouces, *lisez* pouces décimaux suédois.
— 132, lig. 6, son incristallisabilité, *lisez* la forme de ses cristaux.
— 140, lig. 11, les, *lisez* quelques.
— 162, lig. 2, un volume, *lisez* deux volumes.
— 176, lig. 34, d'hydrique, *lisez* dihydrique.
— 214, lig. 22, hydrogène mis en liberté, *lisez* hydrogène converti en eau.
— 231, lig. 26, à ne produire aucun, *lisez* à faire cesser tout.
— 236, lig. 37, *glucinium*, *lisez glucium*.
— 262, lig. 23, tellure d'argent, *lisez* tellure et d'argent.
— *id.*, lig. 24, tellure de plomb, *lisez* tellure et de plomb.
— 280, lig. 29, du haut en bas, *lisez* par-devant.
— 285, lig. 12, $1\frac{2}{3}$ *lisez* $\frac{1}{2}$.
— 296, lig. 8, d'aprè, *lisez* d'après.
— *id.* lig. 9, dan, *lisez* dans.
— *id.* lig. 10, dugaz, *lisez* du gaz.
— 299, lig. 16, de l'alcali, *lisez* l'alcali.
— 307, lig. 5, se précipite, *lisez* est précipité.
— 316, lig. 18, combinaisun, *lisez* combinaison.
— 350, lig. 30, l'eau baryte, *lisez* l'eau de baryte.
— 354, lig. 8, Qruikshank, *lisez* Cruickshank.
— 363, lig. 21, alcalines précédentes, *lisez* non alcalines suivantes.
— 401, lig. 29, essez, *lisez* assez.
— 408, lig. 36, le précipité, *lisez* la précipitation.
— 410, lig. 38, form qene, *lisez* forme que.
— 462, lig. 14, suschromate, *lisez* surchromate.
Planche IV, fig. 2, manquent a, b.
fig. 5, manque e, au haut de la figure.
fig. 8, manque le nombre de la figure; la lettre *b* doit être placée au milieu de la cloche. La lettre *d* en bas de la tige du volant, manque. En bas de la cloche il faut remplacer le *d* par un *g*.

2 . 6 . 51

2.6.51

552 A

Pl. IV.



Digitized by Google

Digitized by Google

005646897

Digitized by Google

Digitized by Google